

29
2ej.

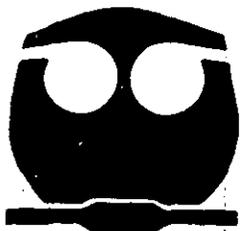


UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

CAMBIO EN LAS PROPIEDADES DEL POLIETILENO
RECICLADO MEDIANTE SU IRRADIACION CON
ELECTRONES.

TESIS PROFESIONAL
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
JUAN DANIEL CARRILLO RODRIGUEZ



MEXICO, D. E.



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

1998.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado :

PRESIDENTE PROF. GUZMÁN DE LAS CASAS CARLOS.

VOCAL PROF. MARTÍNEZ CASTILLO TRINIDAD.

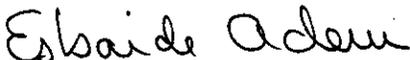
SECRETARIO PROF. ADEM CHAHIN ESBAIDE.

1^{ER} SUPLENTE PROF. SOBERON MOBARAK JESÚS.

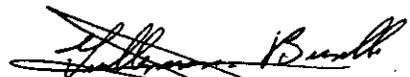
2^{DO} SUPLENTE PROF. CASSAIGNE HERNÁNDEZ MARÍA DEL ROCÍO.

INSTITUTO DE FISICA U. N. A. M.

ASESOR :


M. en C. ESBAIDE ADEM CHAHIN.

SUPERVISOR TECNICO :


Dra. GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA.

SUSTENTANTE :


JUAN DANIEL CARRILLO RODRIGUEZ.

A DIOS

Por darme la vida y una oportunidad de realizarme como ser humano.

A MIS PADRES Y HERMANOS

Por todo el apoyo, cariño, ayuda y comprensión que me han brindado durante toda mi vida. Con todo mi respeto, amor y agradecimiento.

A ROSARIO Y JORGE IVAN

Porque han dado a mi vida una razón más para superarme cada día y me han dado un motivo más para vivir.

Y a todas aquellas personas que me han brindado su ayuda para llegar hasta aquí.

GRACIAS.....

AGRADECIMIENTOS

A la M. en C. Esbaide Adem Chahin (Instituto de Física U. N. A. M.) por su gran asesoría, ayuda y consejos para la realización de este trabajo.

A la Dra. Guillermina Burillo Amezcua (Instituto de Ciencias Nucleares U. N. A. M.) por su asesoría técnica, consejos y ayuda en la realización de este trabajo.

A la Dra. Pilar Carreón (Instituto de Ciencias Nucleares U. N. A. M.) por su colaboración y ayuda en la realización de las pruebas de punto de fusión.

Al Dr. Miguel Avalos Borja (Instituto de Física de la U. N. A. M. en Ensenada) por su colaboración y ayuda en la realización de las pruebas de cristalinidad.

A la Ing. Eloisa Aparicio (Instituto de Física de la U. N. A. M. en Ensenada) por su colaboración y ayuda en la realización de las pruebas de cristalinidad.

Al Ing. Ernesto Sánchez (Instituto de Investigaciones en Materiales U. N. A. M.) por su colaboración y ayuda en este trabajo.

Al Ing. Alfredo Maciel (Instituto de Investigaciones en Materiales U. N. A. M.) por su gran colaboración, ayuda y consejos en la realización de las pruebas mecánicas.

Al Q. Miguel Angel Canseco (Instituto de Investigaciones en Materiales U. N. A. M.) por su ayuda y colaboración en este trabajo.

A Margarito Vázquez (Instituto de Física U. N. A. M.) por su gran ayuda y asistencia en el acelerador Van de Graaff.

A Antonio Ramírez (Instituto de Física U. N. A. M.) por su gran ayuda y asistencia en este trabajo.

A Alfredo Sánchez Ariza (Instituto de Física U. N. A. M.) por su apoyo en la producción del material fotográfico de este trabajo.

A Luis Aguilar Díaz (Instituto de Física U. N. A. M.) por su apoyo en la realización de los dibujos de este trabajo.

Al Instituto de Física de la U. N. A. M. por ofrecermme sus instalaciones para la realización de este trabajo.

A CONACYT por el apoyo otorgado para la realización de este trabajo bajo el proyecto 2524P-A

INDICE

I.- INTRODUCCION.	8
1.- Polímeros y polietileno.	8 - 19
2.- Efecto de la radiación sobre los polímeros.	19 - 23
3.- Objetivos.	24
II.- GENERALIDADES.	25
1.- Interacción de la radiación con la materia.	25 - 28
a) Interacción de rayos gamma con la materia.	
b) Interacción de neutrones con la materia.	
c) Interacción de electrones con la materia.	
2.- Conceptos de dosimetría.	28 - 30
3.- Dosímetros, mediciones y cálculos dosimétricos.	30 - 33
4.- Acelerador Van de Graaff para electrones de 2 MeV.	33 - 38
5.- Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	38 - 40
6.- Difracción de rayos X	40 - 42
III.- EXPERIMENTACION.	43
1.- Material y equipo.	43 - 45
a) Adquisición y características del Polietileno Reciclado (PER) y del Polietileno Virgen (PEV).	
2.- Dosimetría del sistema.	45 - 47
3.- Preparación de las muestras de PEV y PER para su irradiación.	48 - 49
4.- Irradiación con electrones de las muestras.	49
5.- Pruebas mecánicas de las muestras irradiadas.	49 - 52
6.- Pruebas químicas de las muestras irradiadas.	52 - 53
7.- Pruebas térmicas de las muestras irradiadas.	53
8.- Difracción de rayos-X de las muestras irradiadas.	54

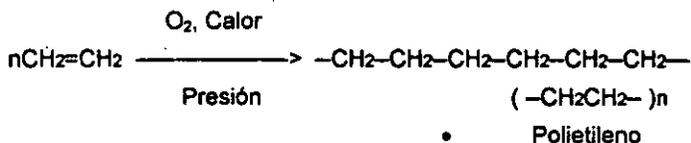
3 IV.- RESULTADOS Y DISCUSION.	55
1.- Pruebas mecánicas.	55 - 70,77
a) % de deformación al rompimiento.	
b) Esfuerzo al rompimiento.	
c) Módulo de Young.	
d) Energía al punto de rompimiento.	
2.- Pruebas químicas.	71 - 74
a) % de gel.	
3.- Pruebas térmicas.	71,75 - 76
4.- Difracción de rayos-X	76,82
V.- CONCLUSIONES.	83 - 84
VI.- BIBLIOGRAFIA.	85 - 88

I INTRODUCCION.

1.-Polímeros y polietileno

Al separarse el petróleo crudo en sus componentes, parte de la gasolina¹ y de la nafta así obtenidas se tratan en la misma refinería para obtener cinco grandes hidrocarburos: Benceno (C₆H₆) de la gasolina, metano (CH₄), etileno (C₂H₄), propileno (C₃H₆) y butileno (C₄H₈) de la nafta.

El polietileno (-CH₂CH₂-)_n es un gas cuya molécula tiene dos átomos de carbono y cuatro de hidrógeno, se obtuvo por primera vez, en 1933, por E.W. Fawcett y R. O. Gibson², de la Imperial Chemical Industries Ltd. Estos investigadores trataban de hacer reaccionar el benzaldehido con etileno, a presiones elevadas, las huellas de oxígeno o peróxidos presentes en la mezcla de reacción produjeron la polimerización del etileno. Cuando se calienta etileno con oxígeno bajo presión, se obtiene un compuesto de alto peso molecular (alrededor de 20,000), el cual es esencialmente un alcano de cadena muy larga. Este compuesto está formado por muchas unidades etílicas, por lo que se le llama Polietileno (poly = muchos)³.



La formación del polietileno es un ejemplo sencillo del proceso llamado polimerización: la unión de muchas moléculas pequeñas para lograr moléculas muy grandes. La substancia compuesta de estas moléculas muy grandes es un polímero (griego : poli + meros, muchas partes). Los compuestos sencillos de los que se hacen los polímeros se denominan monómeros (mono = uno).

En 1993, el PE representó el 48.8 % del consumo total de resinas sintéticas en México el 26.4 % del valor total de dicho consumo y el 30 % de los plásticos fabricados en los EE.UU. y esta tendencia sigue en aumento hasta nuestros días¹.

Con respecto a las ventas de PEMEX en 1994 por concepto de petroquímicos (excluyendo amoniaco, anhídrido carbónico y azufre) representaron el 15.29 % en volumen y el 27.27 % en valor.

Se utiliza para la fabricación de productos para envase y embalaje primordialmente; comunicaciones, transportes, tubería y diversos artículos de uso común y del hogar, incluyendo juguetes⁴.

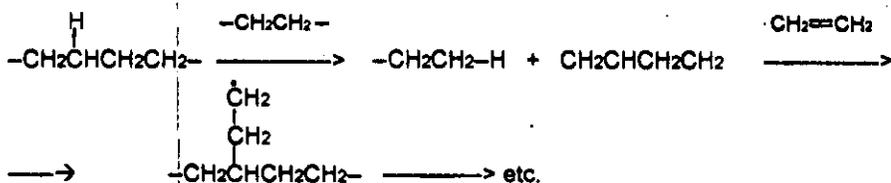
Existen muy diversos tipos de acuerdo a la estructura molecular de cada uno, que depende de las condiciones de temperatura y presión empleados en su fabricación, así como del tipo de catalizador, modificador y tipo de reactor usado en su producción. De esta manera, los diversos tipos obtenidos presentan propiedades físicas diferentes para satisfacer las necesidades requeridas en cada una de sus aplicaciones finales.

Los diferentes tipos de polietilenos comerciales existentes, se han clasificado en dos grandes grupos: polietilenos de alta densidad (amba de 0.95 g/cm³) PEAD y polietilenos de baja densidad (menos de 0.95 g/cm³). Estos últimos a su vez se subdividen en ramificado (PEBD) y lineal (PEBDL).

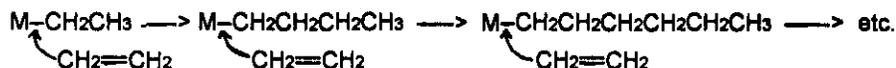
Esta última subdivisión, se debe a la introducción de un nuevo proceso de baja presión (para PEBDL) que permite obtener los tipos de baja densidad, para los cuáles anteriormente era indispensable el proceso de alta presión. Sin embargo, a pesar de obtenerse por ambos procesos el polietileno de baja densidad, las características físicas de los tipos son diferentes entre sí, debido a la estructura molecular de uno y otro. En el obtenido por el proceso tradicional de alta presión se encuentran cadenas con muchas ramificaciones de muy variables longitudes, casi tan grandes como la propia cadena principal, mientras el que se produce con baja presión presenta una estructura casi lineal, con ramificaciones pequeñas y de longitud y frecuencia controladas. Esta linealidad les proporciona a los PEBDL características propias diferentes al PEBD convencional.

El PEBDL es más difícil de procesar que el PEBD convencional, debido a las diferencias en sus propiedades físicas (como el punto de fusión y la viscosidad), que hacen que cualquier maquinaria de procesamiento de polietilenos tenga que trabajar a menor velocidad (en kg/hr) que con el PEBD convencional.

La obtención de cada uno de los polietilenos se lleva a cabo por métodos de polimerización distintos el PEBD es obtenido por el proceso de radicales libres, tiene una estructura fuertemente ramificada, la que se debe a una transferencia de cadenas de tipo especial, en la que el agente de transferencia es una molécula polimérica que arranca un átomo de hidrógeno en alguna parte de la cadena del polímero, lugar en que crece una ramificación.



En cambio el polietileno de alta densidad (PEAD)³ es obtenido mediante un proceso por coordinación, utilizando catalizadores de Ziegler-Natta, los cuales son complejos de halogenuros de metales de transición (compuestos organometálicos) es muy típico el trietilaluminio-tricloruro de titanio. La reacción comprende una adición nucleofílica al doble enlace carbono-carbono del monómero, siendo el nucleófilo el grupo orgánico con carácter aniónico del compuesto organometálico creciente, como se observa a continuación:



Como resultado se obtiene un polietileno virtualmente no ramificado. Estas moléculas lineales se pueden empacar muy bien y alinearse en algunos lugares, por lo que se dice que el polímero tiene un alto grado de cristalinidad, el resultado es un polietileno con mayor punto de fusión y una densidad más alta que el PEBD y además con una resistencia mecánica mucho mayor. Un segundo aspecto de gran importancia en la polimerización por coordinación es el control estereoquímico.

Otro problema con que se encuentran los procesadores de polietilenos, es el tener que efectuar cambios en su maquinaria para poder manejar el PEAD, debido a que este lo adquieren en forma granular y no en pellets (se entiende por granular cuando tiende a ser de forma esférica, y el término pellet, se refiere a una forma que tiende a ser cilíndrica debido al corte del filamento al salir de la extrusión. El gránulo no pasa por esta sección.) como el PEBD convencional. Esta particularidad que obliga a los procesadores a realizar inversión adicional, significa en cambio un ahorro al productor de polietilenos, ya que evita el paso de pelletización dentro de su proceso reduciendo así sus costos de producción. En México se producen PEAD y PEBD . Los diferentes tipos de cada uno son comercializados a través de una clasificación que PEMEX estableció en la siguiente forma:

La marca registrada de PEMEX para sus polímeros de alta densidad es PADMEX mientras que la de los polímeros de baja densidad es PX.

Las denominaciones mencionadas se anteponen a una serie de cinco números que corresponden a la densidad y al índice de fluidez del producto. La densidad está determinada por las dos primeras cifras (a las que se suprimió 0.9) y está dada en g/cm³. Por su parte el índice de fluidez está representado por las últimas tres cifras de las cuales las dos primeras son enteros y la última un decimal y está dado en g/10 min. a 190° C.

Características y procesamiento del polietileno de baja densidad no-lineal

De acuerdo a la nomenclatura anterior, las características generales de cada tipo de PEBD consumido en México, así como sus principales aplicaciones, se muestran en el cuadro # 1.

El proceso de producción del PEBD que utilizan las plantas de PEMEX¹ en México es bajo la licencia de la Imperial Chemical Industries Ltd. (ICI). Las plantas utilizan como materia prima etileno y la polimerización se lleva a cabo mediante una reacción catalítica a alta presión (desde 1100 a 1500 kg/cm²) en presencia de una mezcla de peróxidos orgánicos en un reactor autoclave con agitación.

La corriente de salida del reactor entra a la sección de separación donde se recupera el etileno que no reaccionó y el polímero formado, el cual se manda a la sección de extrusión; ambas corrientes son líquidas.

Finalmente, en la extrusión y corte se prepara el producto terminado en forma de pellets para su almacenamiento en silos y sacos. (Fig. # 1)

TIPO PROP. FISICAS	PX17070L	PX18450G	PX20020P	PX20020X	PX21200I	PX22004	PX22007
Densidad g/cc	0.917	0.918	0.920	0.920	0.921	0.922	0.922
Indice de Fluidez g/10 min.	7.0	45.0	2.0	2.0	20.0	0.4	0.7
Nebulosidad %			5 (M. Baja)	5 (M. Baja)			
Resistencia a la tensión en el pto. De deformación permanente (kg/cm ²)	93				100 (Buena)	120 (Long.) (Excelen.)	100 (Long.) (Excelen.)
Alargamiento % (M.Buena)	570					900 (Long.) (Excelen.)	600 (Long.) (Excelen.)
Brillo 45° (unidades)			70 (Excelen.)	70 (Excelen.)			

Claridad			22	22			
(unidades)			(Excelen.)	(Excelen.)			
Resistencia al			150	150		850	
impacto (g)			(Buena)	(Buena)		(Excelen.)	
Resistencia al							
rasgado:			165	165		>250	215
longitud (g/milésima de pulg.)			(Buena)	(Buena)		(Excelen.)	(M.Buena)
Transversal (g/milésima de pulg.)			140	140		>250	230
			(Buena)	(Buena)		(Excelen.)	(M.Buena)
Resistencia							
ambiental.			(Buena)	(Buena)		(Excelen.)	(Excelen.)
Aplicación en procesos de...	Moldeado por inyección y laminación.	Moldeado por inyección en cavidades complicadas.	Película Lamina-Extrusión	Película Lamina-Extrusión	Moldeado por inyección	Moldeado por soplado y extrusión.	Moldeado por soplado y extrusión
Productos representativos	Laminado para recubrimiento interior de envases, principalmente de lácteos.	Artículos de fácil decoración.	Empaques de buena Transparencia, fácil impresión, empaques de buena presentación.	Empaque de buena Transparencia, y laminación, facilidad de impresión	Artículos domésticos para envasar y protección de comestibles, perfumes y cósmeticos.	Sacos de uso industrial, fácil impresión, fabricación de botellas para detergente, manufactura de perfiles de tubería y filamentos	Sacos de uso industrial, fácil impresión, fabricación de botellas que tienen sub-tancias de ruptura.

Cuadro # 1 Características generales del Polietileno de baja densidad no-lineal fabricado por PEMEX

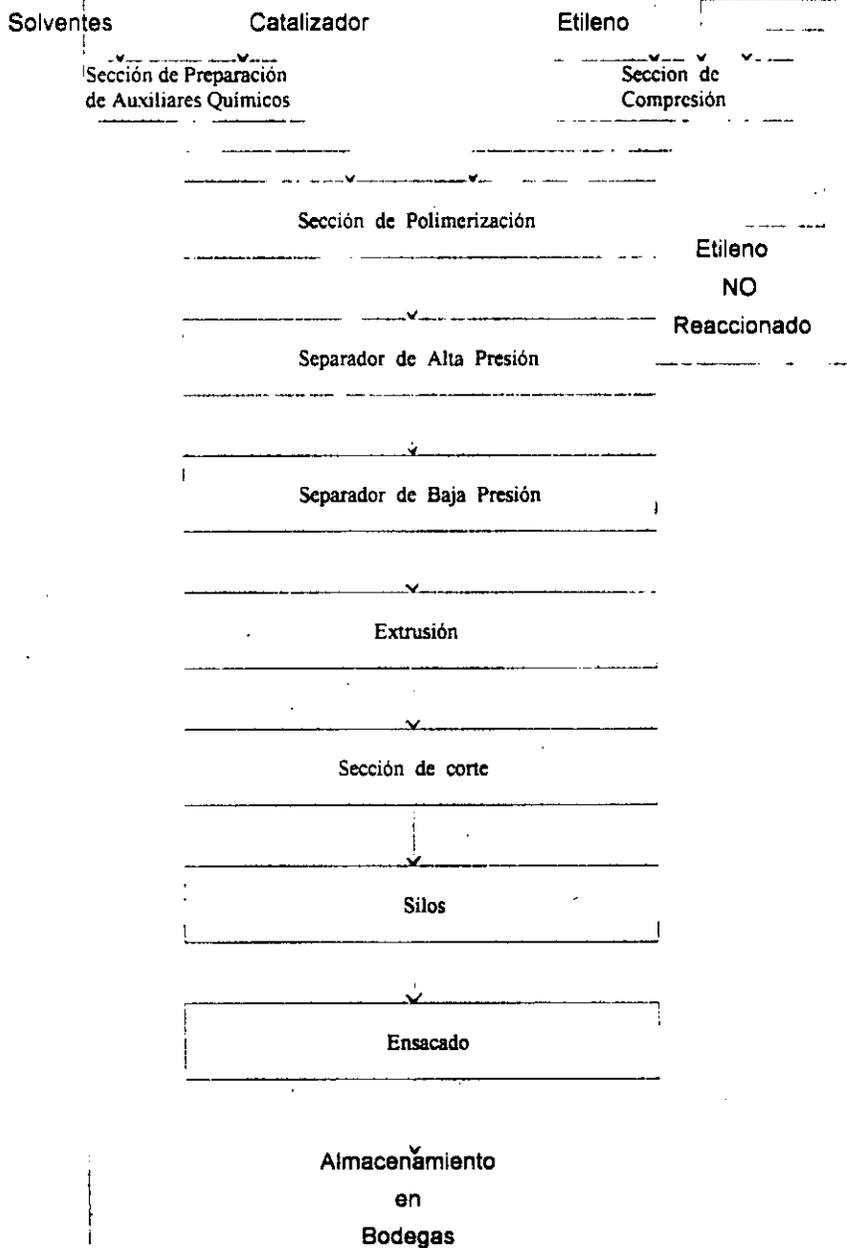


Fig. # 1 Obtención del Polietileno de baja densidad no-lineal

Características y procesamiento del polietileno de alta densidad

Las características generales de cada tipo de PEAD consumido en México, así como sus principales usos de acuerdo a la nomenclatura usada por PEMEX se muestra en el cuadro # 2.

El proceso de producción para el PEAD que se utiliza en México, es bajo licencia de Asahi Chemical Industry. La planta recibe una carga de etileno mezclado con hexano, que hace la función de solvente soporte y un comonomero que por lo general es buteno-1, aunque llegan a utilizarse buteno-2 e incluso hasta propileno.

La reacción se lleva a cabo en un reactor continuo provisto de agitación, utilizando un catalizador del tipo Ziegler. La corriente de salida es purificada a través de digestores, mezcladoras y asentadores, mientras el catalizador es desactivado con metanol y una solución de sosa cáustica.

El polímero virgen obtenido en forma de polvo fino en suspensión con el solvente soporte, una vez separado, se seca y se homogeneiza con aditivos para mejorar sus propiedades físicas y facilitar su procesamiento.

Finalmente se extruye y se corta en forma de gránulos para almacenamiento en silos de donde se empaca en sacos para su distribución y venta. (Fig. # 2.)

TIPO PROP. FISICAS	PADMEX 50003	PADMEX 55010	PADMEX 60003	PADMEX 60120	PADMEX 65050
Densidad g/cc	0.960	0.955	0.960	0.960	0.965
Indice de Fluidez g/10 min.	0.3	1.0	0.3	12.0	5.0
Resistencia a la tensión en el pto. de deformación permanente (kg/cm ²)	250 (Buena)	250 (Buena)	290 (Buena)	300 (Buena)	310 (Buena)
Alargamiento (%)	800 (Excelente)	1000 (Excelente)	900 (Excelente)	700 (Buena)	900 (Excelente)
Módulo de Fle- xión (kg/cm ²)	11000 (Excelente)	11000 (Excelente)	15000 (Excelente)	16000 (Excelente)	17000 (Excelente)

Resistencia al im- pacto (kg-cm/cm)	20 (Excelente)	26 (Excelente)	25 (Excelente)	7 (Buena)	10 (Buena)
Dureza shore D	66 (Buena)	66 (Buena)	70 (Buena)	72 (Buena)	72 (Buena)
Temperatura de ablandamiento °C	124 (Buena)	122 (Buena)	128 (Buena)	126 (Buena)	126 (Buena)
Temperatura de fragilidad °C	70 (Buena)	70 (Buena)	70 (Buena)	70 (Buena)	70 (Buena)
Resistencia am- biental (ESCR)	(Excelente)	(Excelente)	(Excelente)		
Aplicación en procesos de...	Moldeo por soplado	Extrusión	Moldeo por soplado	Moldeo por in- yección a tem- peraturas rela- tivamente ba- jas en ciclos cortos de mol- deo.	Moldeo por inyección
Productos representativos	Botellas para detergentes y en general para recipien- tes de di- mensiones intermedias para conte- ner líquidos industriales. fabricación de juguetes cajas con ta- pa Indus.	Fabricación de cintilla (rafia) y monofilamen- to.	Todo tipo de recipientes de (uso domés- tico e Indus- trial) de gran tamaño; así como para partes Indus- triales y jue- tes de gran tamaño.	Fabricación de pzas. Indefor- mables que no requieran de alta resistencia mecánica. (ar- tículos del ho- gar, juguetes, partes Indus- triales)	Fabricación de cajas apilables recipientes in- dustriales, tar- pas general de pro- ductos que re- quieran gran resistencia a la Corrosión y a esfuerzos me- cánicos repe- tidos.

Cuadro # 2 Características generales del Polietileno de alta densidad fabricado por PEMEX

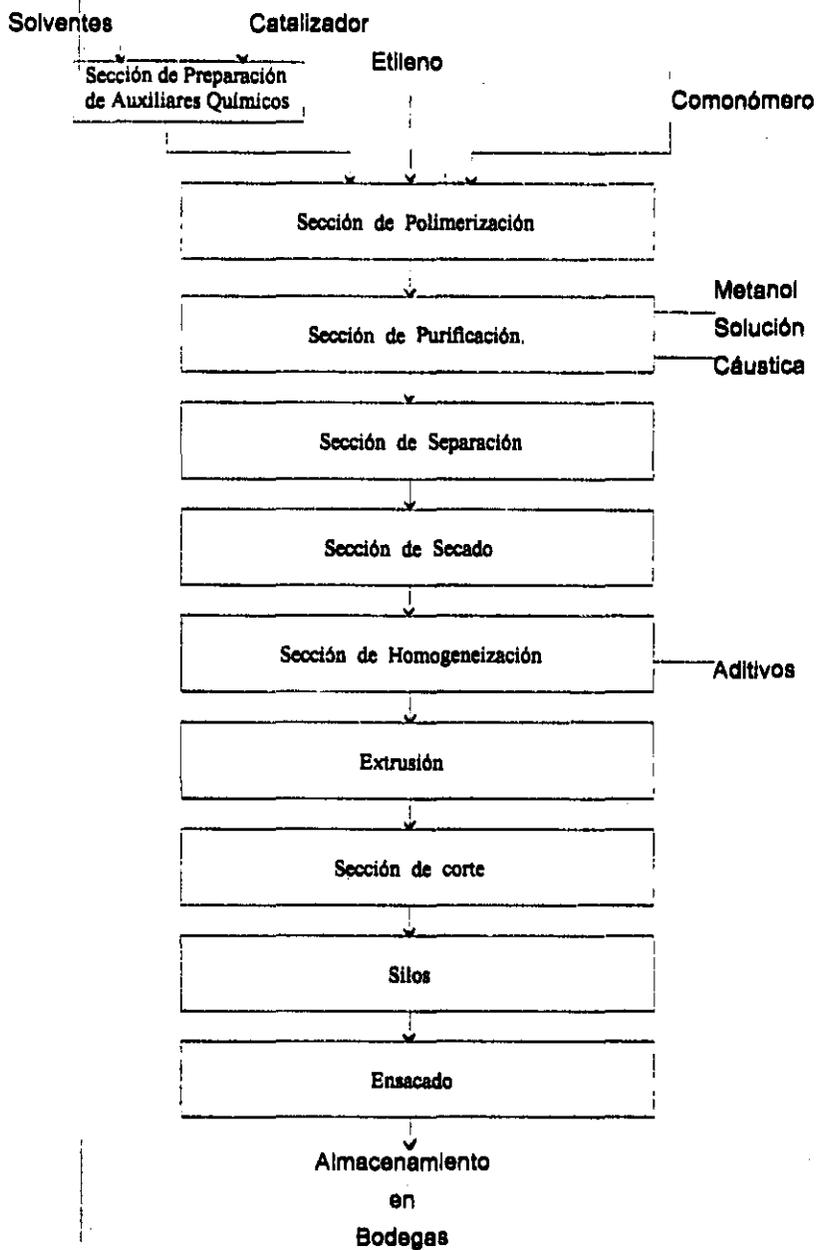


Fig. # 2 Obtención del Polietileno de alta densidad

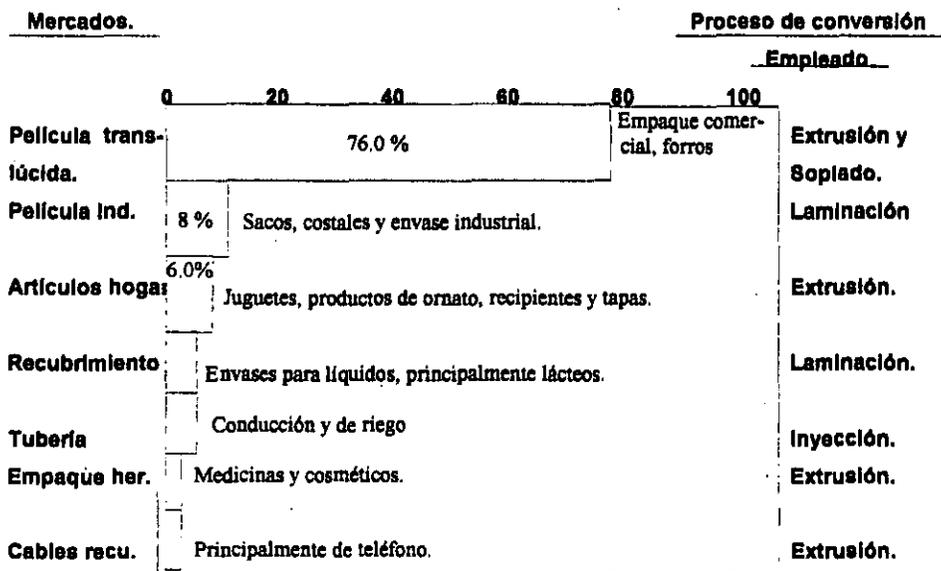
Usos y procesos de conversión de polietilenos.

Los polietilénos se utilizan en muy diversos productos que van desde artículos del hogar hasta tuberías de alta presión. Para estas transformaciones son utilizados los procesos típicos de procesamiento para resinas, tales como extrusión, moldeo por inyección y moldeo por soplado, siendo el primero el más importante en México.

Usos y conversiones del polietileno de baja densidad no-lineal

Del mercado total de polietilénos, el de mayor volumen es el de baja densidad; su principal sector de consumo es la industria del envase y el empaque en la que se destina a muy diversos productos como bolsas comerciales, costales y sacos industriales, tapas, envases para preservación de alimentos y película para recubrimiento interior de envases de productos lácteos principalmente. Ver cuadro 3.

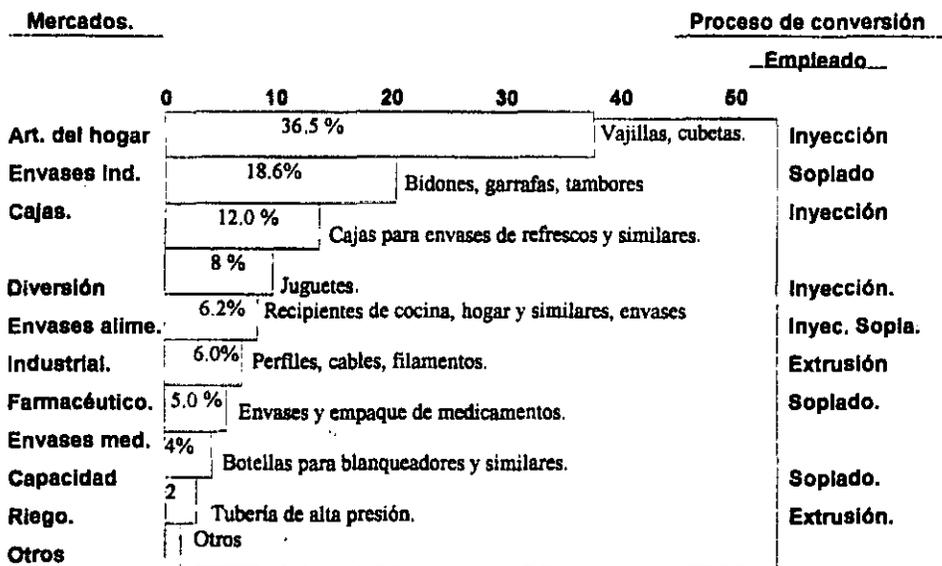
El proceso más ampliamente utilizado para los polietilénos de baja densidad es el de extrusión, mediante el cual se obtiene la gran mayoría de la película y la totalidad de los recubrimientos eléctricos y la tubería, como se aprecia en la siguiente figura.



Cuadro # 3 Estructura del Mercado de Polietilénos de Baja Densidad en México, Participación Porcentual del Mercado.

Usos y conversiones del polietileno de alta densidad

Para su procesamiento se utilizan principalmente el moldeo por inyección o soplado y la extrusión, siendo el primero de ellos el más utilizado y cuyos productos más comunes son las botellas, cajas para refrescos, juguetes y empaques diversos. Por su parte, los productos típicos obtenidos por extrusión son perfiles, cables, filamentos, mangueras y tubería de alta presión. En la siguiente tabla se presenta el panorama de todo el mercado de polietileno de alta densidad. Ver cuadro 4



Cuadro # 4 Estructura del Mercado de Polietileno de Alta Densidad en México, Participación Porcentual del Mercado.

Desventajas.

Sin embargo a pesar de los grandes usos y aplicaciones que tiene el polietileno éste tiene un gran inconveniente como es la enorme cantidad de desperdicios y la poca posibilidad de reciclar la gran mayoría de ellos⁵, debido a la falta de tecnología en que se encuentra actualmente el país, el gasto inicial que implicaría la compra de maquinaria sería enorme, aunque a la larga esto sería una buena inversión.

Este trabajo es un estudio y tal vez una posible solución al problema del reciclamiento de los polietilenos mediante la irradiación de éstos, así como de polietilenos fabricados por PEMEX (PEBD en este caso) y mezclas de ellos.

Cabe hacer mención que hasta la fecha no se encuentran trabajos registrados que involucren estudios de irradiación de Polietileno Reciclado, para el mejoramiento de sus propiedades por lo que se puede considerar como un nuevo campo de estudio.

Este trabajo fue presentado en el XVI Congreso Nacional de Educación Química y posteriormente en el International Meeting on Radiation Processing en anaheim California U.S.A. los resultados fueron aceptados para su publicación en la revista Radiation Physics and Chemistry por lo que puede ser considerado como un buen trabajo de investigación y un nuevo campo de estudio en el área de los polímeros.

Se realizarán pruebas mecánicas, químicas y físicas a cada uno de los polietilenos irradiados reciclado y virgen para comparar sus posibles ventajas y desventajas como resultado de las pruebas efectuadas a cada uno de ellos.

Se evaluaron las posibilidades de encontrar mezclas entre polietileno virgen y reciclado sometidos a la irradiación que tengan las mejores propiedades.

2.- Efecto de la radiación sobre los polímeros.

Actualmente se ha incrementado la generación del uso de procesos en los que interviene la radiación, tales como^{6,7} la esterilización de materiales de uso médico, radioterapia, radiografías industriales, mejoramiento de semillas, desinfección de granos destinados a la alimentación, tratamiento de aguas negras, formación de redes y entrecruzamiento en materiales plásticos, etc., es este último el de nuestro interés.

En polímeros los procesos de ionización y reacciones secundarias subsecuentes^{8,9} pueden resultar en la fractura de un largo número de enlaces químicos resultantes de la producción de radicales libres, entrecruzamiento (reticulación) y rompimiento de cadenas (degradación), con cambios en las propiedades físicas, químicas y mecánicas, cambio de color y producción de olores. El entrecruzamiento¹⁰ y el rompimiento de cadenas usualmente ocurren simultáneamente pero con un mecanismo dominado por uno de los dos, esto dependiendo del polímero que se trate. Para compuestos poliméricos alifáticos (cadenas lineales) el mecanismo predominante es el del entrecruzamiento, la degradación prevalece en compuestos poliméricos con carbonos tetrasustituídos. Los polímeros aromáticos son generalmente los más resistentes para ambos mecanismos, pero la inquietud hace necesario poder realizar comparaciones generales desde algunos polímeros, hasta comparaciones de mezclas

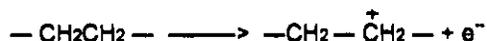
con polímeros simples y puros con adición de aditivos para poder procesarlos con propiedades específicas.

En el entrecruzamiento las cadenas moleculares adyacentes son unidas por enlaces covalentes resultando en un incremento en el peso molecular y polímeros de gran resistencia¹¹ mecánica. En la degradación el primer enlace es roto produciendo un radical libre, lo que conlleva a un polímero de menor peso molecular y menor fuerza tensil. Las reacciones de los radicales libres son más comunes en degradaciones, usualmente ocurre con un breve intervalo de tiempo, pero con polímeros que tienen una estructura cristalina los radicales pueden ser atrapados con la estructura.

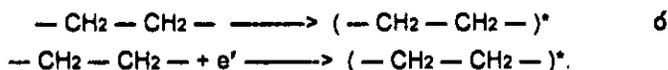
La vulcanización de hules, el entrecruzamiento de poliolefinas, el curado de barnices, revestimientos son sinónimos de reticulación¹² Cuando el entrecruzamiento tiene lugar, se produce un gel. En contraste del gel, un sol es la fracción soluble del polímero (consistente de macromoléculas lineales o ramificadas).

Vamos a considerar el mecanismo de reticulación tomando un polietileno como ejemplo. bajo irradiación, estos pueden experimentar las siguientes reacciones¹³.

(1) La ionización de moléculas:



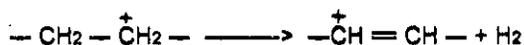
(2) La formación de moléculas excitadas:



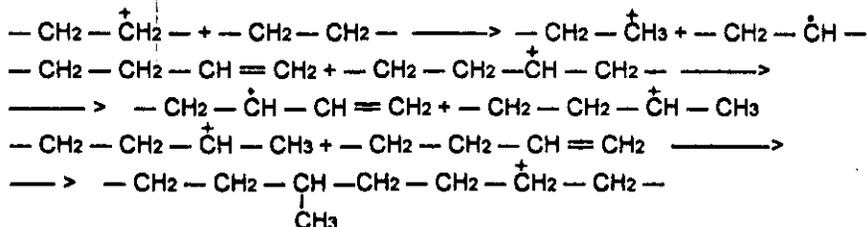
Subsecuentemente se producen las reacciones de ion molecular y reacciones con la participación de radicales.

Reacciones de ión molecular

(1) La aparición de insaturaciones:



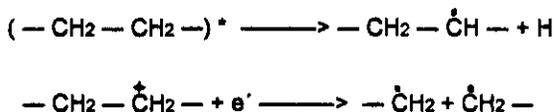
(2) Otras reacciones :



Aquí se puede observar que la formación de entrecruzamiento por reacciones de ion molecular es un punto de controversia porque estas no pueden comprobarse experimentalmente.

Reacciones de formación de radicales libres y su participación en el entrecruzamiento.

(1) La formación de radicales libres como un resultado de la fragmentación de estados excitados y moléculas ionizadas:

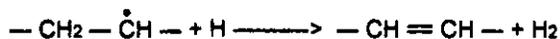


Con la presencia de hidrógeno atómico, dobles enlaces y radicales libres tienen lugar las siguientes reacciones químicas.

(2) La formación de radicales e hidrógeno molecular:



(3) La formación de grupos trans vinílicos:



El contenido de grupos trans-vinílicos en polietileno se incrementa linealmente con la dosis absorbida.

(4) La formación de un radical alquil:



(5) La transferencia de un centro radical como resultado de una reacción de intercambio:

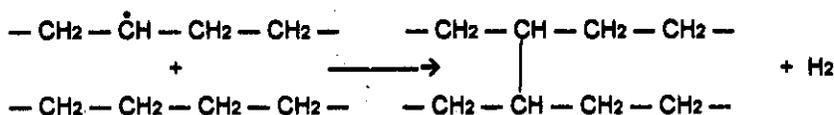


(6) La transferencia del radical de H₂ a lo largo de la cadena:

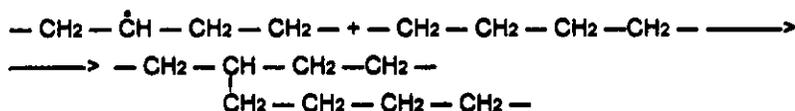


(7) La interacción entre el radical y la cadena polimérica en cuestión para:

(a) entrecruzamiento



(b) ramificación

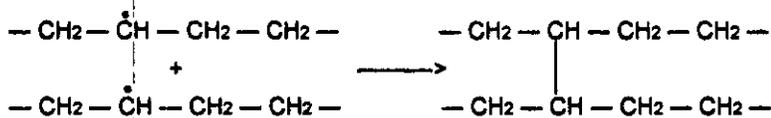


(c) Ciclización (produciéndose dentro de las reacciones anteriores) con condiciones a 150 - 200° C, y

(d) La estabilización de una cadena y la ramificación de otra cadena:



(8) La recombinación de dos macrorradicales para formación de entrecruzamiento, ramificaciones, la formación de largas cadenas o ciclización:

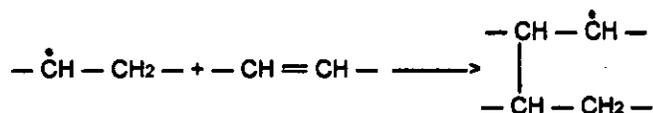


En adición, las siguientes reacciones también son posibles:

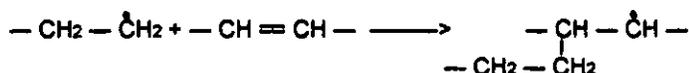
(a) La formación de un grupo vinílico



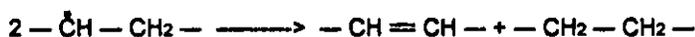
(b) Entrecruzamiento



(c) Ramificaciones



(d) Desproporcionalidad

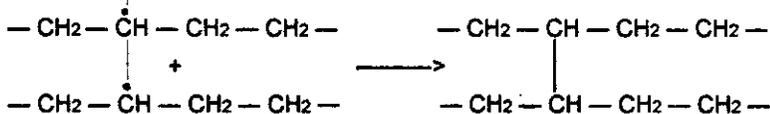


Las reacciones (a) y (d) proceden únicamente con poca probabilidad.

La microestructura de los polietilenos irradiados son determinados por IR (análisis infrarrojo) y espectroscopía UV (espectroscopía ultravioleta).

El tamaño de las macromoléculas afecta la tendencia de entrecruzamiento por radiación los polímeros de alto peso molecular sufren entrecruzamiento a bajas dosis de radiación.

El entrecruzamiento inducido por radiación es controlado por los mismos métodos de entrecruzamiento convencional. Ellos son análisis sol-gel, NMR, pruebas dinamo-mecánicas, análisis térmico diferencial, espectroscopía dieléctrica y el método de pérdida dieléctrica y polarización.

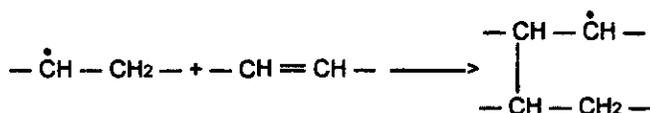


En adición, las siguientes reacciones también son posibles:

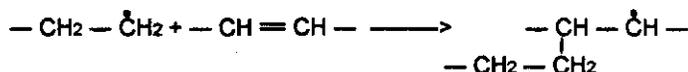
(a) La formación de un grupo vinílico



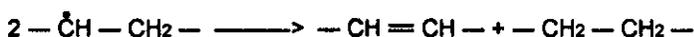
(b) Entrecruzamiento



(c) Ramificaciones



(d) Desproporcionalidad



Las reacciones (a) y (d) proceden únicamente con poca probabilidad.

La microestructura de los polietilenos irradiados son determinados por IR (análisis Infrarrojo) y espectroscopía UV (espectroscopía ultravioleta).

El tamaño de las macromoléculas afecta la tendencia de entrecruzamiento por radiación los polímeros de alto peso molecular sufren entrecruzamiento a bajas dosis de radiación.

El entrecruzamiento inducido por radiación es controlado por los mismos métodos de entrecruzamiento convencional. Ellos son análisis sol-gel, NMR, pruebas dinamo-mecánicas, análisis térmico diferencial, espectroscopía dieléctrica y el método de pérdida dieléctrica y polarización.

3.- Objetivos

Este trabajo trata de hacer llegar a todos aquellos que lo lean información suficiente para que hagan una conciencia acerca del gran problema que hoy en día representan los desechos en todo el mundo, y no por ser este un trabajo enfocado a un polímero en particular como es el polietileno enfocamos sólo a este tipo de desechos plásticos.

Como se verá a lo largo de este trabajo es posible encontrar algunas aplicaciones útiles a los desperdicios y sobre todo al material que se encuentra reciclado o que se puede reciclar.

Nuestro objetivo primordial es el de estudiar y observar los efectos generados al irradiar el polietileno virgen fabricado por PEMEX y el polietileno reciclado procesado por la compañía Reich Mexicana de Plásticos S.A. de C.V., realizar sobre ellos pruebas mecánicas, químicas y térmicas, las cuales nos ayudaran a tomar decisiones acerca de los cambios que sufre cada uno; observar el efecto que se tiene en el polietileno reciclado y decidir si podemos obtener más aplicaciones de las que actualmente se tienen y ver si es conveniente irradiarlo.

II GENERALIDADES

1.- Interacción de la radiación con la materia.

Las interacciones de los rayos gamma con la materia son principalmente interacciones con electrones, que ocurren de tres maneras principales:^{14, 15}

- 1) El efecto fotoeléctrico, que es importante a energías relativamente bajas.
- 2) El efecto Compton, que es la desviación de rayos gamma por electrones, y
- 3) La creación de pares positrón-electrón (producción de par), que es importante con energías de rayos gamma por encima de 1.022 MeV.

En el efecto fotoeléctrico (que es paralelo al efecto fotoeléctrico de la luz visible o ultravioleta, pero con diferente $h\nu$), toda la energía del rayo gamma es absorbida por un átomo y transportada por uno de los electrones extranucleares. La energía del fotoelectrón resultante es igual a la energía del rayo gamma menos la energía necesaria para arrancar el fotoelectrón de su átomo progenitor.

Un rayo gamma puede entrar en interacción con un electrón libre y ser dispersado, en el proceso conocido como efecto Compton y continuar con una energía menor

En ciertas circunstancias, una sustancia radiactiva emite un electrón cargado positivamente (conocido en general como positrón por oposición a negatón). Cuando la radiación γ interacciona con el campo electromagnético del núcleo se producen dos partículas con cargas contrarias electrones β^- y positrones β^+ , el proceso se conoce como formación de pares.

Las interacciones de neutrones con la materia no son tan notables como, por ejemplo, las de los protones y otras partículas cargadas en movimiento. El neutrón tiene poco efecto sobre los electrones extranucleares y no se afecta por el campo eléctrico de un núcleo, un neutrón sigue la misma trayectoria con muy poca interacción, a menos que ocurra colisión con el núcleo.

El primer ejemplo de una reacción nuclear hecha artificialmente, o desintegración artificial, fue el observado por Rutherford en 1919, cuando usó una fuente de radio (con energías de partícula alfa de 7.5 MeV) para bombardear nitrógeno. Como resultado de este experimento, se produjeron partículas de largo alcance, correspondientes a protones (que fueron identificados también por desviación magnética), cuyo alcance en

el aire, en condiciones TPN, era de 28 cm. Se tuvo cuidado de purificar el nitrógeno para privarlo del más mínimo indicio de hidrógeno, para eliminar la posibilidad de propagación.

La naturaleza de las radiaciones emitidas (esto es, si son partículas con carga o radiación electromagnética y las energías asociadas con estas radiaciones). Todos los métodos de detección de partículas con carga o de radiación electromagnética se basan en sus interacciones con la materia que atraviesan. Esta interacción produce ionización, o excitación de los electrones extranucleares y el funcionamiento de los diferentes detectores depende del efecto resultante de uno de estos procesos.

La interacción de electrones con la materia son la emisión de radiación electromagnética y las colisiones elásticas e inelásticas.

La importancia relativa de estos procesos varía considerablemente con la energía de los electrones incidentes y con la naturaleza del material absorbente.

A altas energías es predominante la emisión de la radiación y a bajas energías se manifiestan las colisiones inelásticas y elásticas.

ENERGIA PERDIDA POR LA PRODUCCION DE RADIACION:

La energía perdida por la radiación resulta de la desaceleración que sufren las partículas cargadas que a alta velocidad pasan por el campo coulombiano del núcleo del átomo con la emisión electromagnética por frenamiento o bremsstrahlung.

Esta pérdida de energía por emisión de radiación ($-dE/dx$), es proporcional a z^2Z^2/m^2 , donde z y Z son la carga de la partícula y del núcleo respectivamente y m es la masa de la partícula, por lo tanto la pérdida de energía por radiación será más grande para partículas ligeras y para materiales frenadores de alto número atómico.

Para electrones, la emisión bremsstrahlung es despreciable bajo 100 Kev, pero se incrementa rápidamente con el incremento de energía, llegando a ser predominante entre entre 10 y 100 Mev (la energía exacta depende del material frenador). El espectro de energía bremsstrahlung se extiende desde cero hasta la energía de los electrones incidentes y es, en efecto, el espectro continuo de rayos-X.

Bethe y Ashkin¹⁶ y Heitler¹⁷ calcularon las expresiones para la pérdida de energía de los electrones desacelerados en el campo del núcleo y de los electrones atómicos.

Para electrones incidentes de energía cinética E , tal que $m_0c^2 \ll E \ll 137 m_0c^2 Z^{-1/3}$, el efecto pantalla de los electrones atómicos en la carga nuclear puede ser despreciado y la energía perdida por unidad de trayectoria puede aproximarse mediante la siguiente expresión:

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{rad}} = N(E+m c^2) \frac{z(z+1)}{137} \left(\frac{e^2}{m c^2}\right)^2 \left[4 \ln \frac{2(E+m c^2)}{m c^2} - \frac{4}{3}\right] \text{ erg/cm}$$

donde:

- N = Número de átomos por cm³
- e = Carga del electrón (unidades electrostáticas)
- m₀ = Masa del electrón en reposo (gramos)
- c = Velocidad de la luz (cm/seg)
- z = Número atómico del material frenador
- E = Energía con que inciden los electrones

Para que exista el efecto pantalla, se requiere que:

$E \gg 137 m_0 c^2 z^{-1/3}$ y la razón por la pérdida de energía está dada por:

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{rad}} = N(E+m_0 c^2) \frac{z(z+\xi)}{137} \left(\frac{e^2}{m c^2}\right)^2 \left[4 \ln \frac{183}{z^{1/3}} - \frac{2}{9}\right] \text{ erg/cm}$$

donde:

ξ = es la función del número atómico y varía de 1.1 a 1.4 (depende del apantallamiento).

ENERGIA PERDIDA POR COLISIONES INELASTICAS:

Se lleva a cabo a bajas energías. Las partículas cargadas pierden energía por la interacción coulombiana con los electrones de los átomos del material, produciendo la ionización y excitación de los átomos y moléculas.

La expresión de Bethe en este caso es la siguiente.

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{col}} = \frac{2\pi N e^4 z}{v^2} \left\{ \ln \frac{m_0 v^2 E}{2I^2(1-\beta^2)} - (2 \sqrt{1-\beta^2} - 1 + \beta^2) \ln 2 + 1 - \beta^2 + \frac{1}{8} (1 - \sqrt{1-\beta^2})^2 \right\} \text{ erg/cm}$$

donde:

- $\beta = v / c$
- v = Velocidad del electrón (cm/seg)
- I = Potencial promedio de ionización (erg)

El potencial de ionización promedio (I) es función del material y toma en cuenta la energía de amarre de los electrones, por lo que $I = KZ$ siendo K igual a una constante (determinada experimentalmente para diferentes elementos) con valores entre 8 y 16.

Este proceso es predominante en alimentos debido a que el número atómico que poseen es bajo y su energía se encuentra en el rango de 0.5 y 3.0 Mev.

El poder másico frenador se expresa como m^* y la ecuación correspondiente es:

$$m^* = - (dE/dx)_{col} (1/\rho) = \text{erg cm}^2/\text{g}$$

donde:

$$\rho = \text{Densidad del material (g/cm}^3\text{)}$$

COLISIONES ELASTICAS:

Este proceso se lleva a cabo entre partículas cargadas del mismo signo, debido al campo coulombiano propio de cada partícula. Esto es particularmente importante en el caso de los electrones, ya que lo experimentan con más frecuencia debido a su pequeña masa. Las colisiones elásticas son más grandes para electrones de bajas energías y para materiales blanco de alto número atómico.

2.- Conceptos de dosimetría

La dosimetría^{18,19,20} de la radiación mide la energía que la radiación transmite al material irradiado. Antes de describir la forma precisa en que se desarrollan estas mediciones, introduciremos algunos términos y unidades características al tema en estudio.

Dosis de absorción Es la energía absorbida e impartida a la materia por partículas ionizantes, por unidad de masa del material irradiado, en el sitio de interés. La unidad de la dosis de absorción en el SI de unidades es el Gray (Gy).

$$1 \text{ Gy} = 1 \text{ J / kg.}$$

$$1 \text{ Gy} = 6.24 \cdot 10^{18} \text{ eV / kg}$$

$$1 \text{ Gy} = 6.24 \cdot 10^{18} \text{ eV / } \rho m^3$$

donde ρ (kg / m³) es la densidad del material.

La unidad de dosis mas comúnmente usada y aceptada por el SI es el rad.

$$1 \text{ rad} = 100 \text{ erg / g} = 10^{-2} \text{ Gy.}$$

Razón de Dosis Absorbida (D) es el incremento de la dosis absorbida por unidad de tiempo.

$$D = dD / dt \text{ (Gy/s)}.$$

La Dosis de Exposición (Exposición a la radiación) de radiación X o gamma (γ) en un cierto lugar y a una cierta distancia es una medida de la ionización en el aire producida por la radiación. La unidad de la dosis de exposición en el SI es el C / kg en aire. Otra unidad más comúnmente usada y aceptada por el SI es el Röentgen (R), el cual es definido como la exposición de radiación X o γ que al incidir sobre 1.293 mg de aire seco, a 0 °c y 760 mm de Hg, produce en éste ionizaciones de ambos signos con una carga total de 1 ues (unidades electrostáticas).

$$1 R = 2.58 \cdot 10^4 \text{ C / kg de aire}$$

La correspondencia numérica entre la exposición y la dosis absorbida en aire es :

$$1 \text{ C / kg} = 0.34 \cdot 10^3 \text{ Gy}; \quad 1 R = 0.87 \cdot 10^3 \text{ Gy}$$

Razón de Exposición : Es el incremento de la exposición por unidad de tiempo y su unidad de uso más frecuente es el *mR/h*.

Poder de Frenamiento.- Es definido como la cantidad de energía perdida por unidad de longitud, por una partícula en un material dado ; esto es :

$$S(E) = -dE/dx = Wl$$

Donde :

$S(E)$ es una función de la energía cinética E, de la partícula, y es diferente para cada material.

l es la ionización específica promedio, en términos del número de pares de iones formados por unidad de longitud.

W es la energía requerida para producir un par iónico.

Las unidades de $S(E)$ aceptadas por el SI son : J / m.

Transferencia Lineal de Energía (TLE).- Es definida como la razón lineal de pérdida de energía de una partícula ionizante que atraviesa un medio material. Las unidades usuales son keV / μ .

Donde :

keV son kilo electron - volt.

μ Es el coeficiente de absorción total del material.

Hay que considerar que la razón de la energía perdida por una partícula va cambiando conforme ésta va penetrando el material absorbedor y la TLE varía con la posición del haz dentro del material.

Además, la energía perdida por la partícula primaria en una sección particular del camino recorrido, no es necesariamente absorbida localmente, sino que puede transferirse en parte como rayos γ (electrones secundarios cuya energía les permite liberar, a su vez, otros electrones del medio) o como radiación electromagnética secundaria que se sale de dicha sección.

3.- Dosímetros, mediciones, y cálculos dosimétricos.

Un dosímetro es, en general, cualquier dispositivo o sistema que sufre un cambio medible y reproducible al ser irradiado. A este cambio se le llama efecto y su valor dependerá de la dosis de radiación administrada. El cambio en el valor del efecto debido a las diferentes dosis de radiación recibida define la relación de respuesta dosis - efecto.

Las principales características deseables en buen dosímetro son :

a) Que su respuesta sea :

- 1) Proporcional a las dosis de radiación en un amplio intervalo de dosis.
 - 2) Independiente de la razón de dosis.
 - 3) Independiente de la energía y de la transferencia lineal de energía (TLE) de la radiación.
 - 4) Independiente de los factores ambientales.
 - 5) Reproducible (en general se acepta una precisión de entre $\pm 2 \%$ y $\pm 5 \%$).
- También es deseable que la respuesta del dosímetro no sea críticamente dependiente de su composición.

b) Que el Dosímetro sea :

- 1) Estable bajo condiciones ambientales normales.
- 2) Simple de manejar.
- 3) Fácil de preparar a partir de reactivos y solventes normales (insensible a cantidades pequeñas de impurezas).

En general ningún dosímetro conocido hasta ahora cumple con todas las características mencionadas anteriormente, aunque algunos poseen la mayor parte de ellas.

Los dosímetros pueden ser clasificados en dos grupos :

Dosímetros absolutos .- Cuya característica principal es que están diseñados para medir la cantidad de energía absorbida por una muestra de tamaño y composición conocidas. Estos dosímetros también se usan para la calibración de los dosímetros secundarios. Entre los dosímetros absolutos se tienen los calorímetros, las cámaras de ionización y el dosímetro químico Fricke.

Dosímetros secundarios.- Estos dosímetros como se mencionó anteriormente requieren ser calibrados comparándolos con un dosímetro absoluto, pero generalmente son más fáciles de manejar que aquellos. Como ejemplos de dosímetros secundarios se tienen la cámara de ionización de Dedal y los dosímetros químicos.

Se hará mención sólo de la dosimetría química, ya que se usó un dosímetro químico para la realización de esta tesis y en especial del dosímetro químico de Fricke.

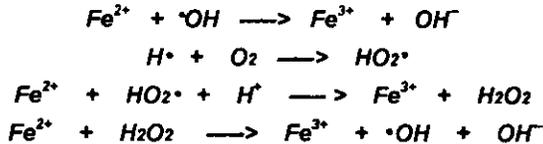
Dosimetría química.- En este tipo de dosimetría, la dosis de radiación se determina a partir de un cambio químico producido en el material que compone el dosímetro. Para calcular dicha dosis, debe conocerse el valor de G (G es una medida de la eficiencia química y se define como el número de moléculas transformadas por cada 100 eV de energía absorbida), o producto estimado para la reacción, lo cuál se consigue comparando el sistema químico con un dosímetro absoluto. La cantidad que se mide directamente es la dosis absorbida o la razón de dosis en el material que compone el dosímetro y ésta puede transformarse en dosis absorbida o razón de dosis para otros materiales, mediante ecuaciones.

Dosímetro Fricke (Sulfato Ferroso).- La reacción involucrada en el dosímetro Fricke es la oxidación de una solución ácida de sulfato ferroso (FeSO_4) a una sal férrica (Fe^{3+}), en presencia de oxígeno y bajo la influencia de la radiación.

La solución del dosímetro consiste de 0.4 M de H_2SO_4 , y 10^{-3} M de FeSO_4 (Fe^{2+}), aunque existen variantes según el uso a que se destine y el rango de dosis que se utiliza.

Los mecanismos de reacción de los dosímetros químicos bajo irradiación, incluyen ionización, formación de estados electrónicos excitados, transferencia de excitación electrónica de una molécula a otra, disociación de moléculas en estados vibracionales excitados, captura de electrón, neutralización y reacciones de radicales.

En el caso del dosímetro Fricke, el mecanismo de reacción es el siguiente :



De aquí puede verse que :

$$G(\text{Fe}^{3+}) = G_{\text{OH}\cdot} + 3 G_{\text{H}\cdot} + 2 G_{\text{H}_2\text{O}_2}$$

De donde puede obtenerse el valor $G(\text{Fe}^{3+})$ a partir de los valores G de formación de $\text{OH}\cdot$, $\text{H}\cdot$ y H_2O_2 que se encuentran tabulados en la literatura y su valor es de 15.6.

La dosis puede determinarse a partir del valor de G usando la relación²¹

$$\text{DD} = \frac{0.965 \cdot 10^9 (\text{Doi} - \text{Dof})}{\epsilon \cdot d \cdot \rho \cdot G(\text{Fe}^{3+})} \quad \text{rad}$$

Donde :

Doi es la densidad óptica de la solución irradiada.

Dof es la densidad óptica de la solución no irradiada (blanco).

ϵ Es el coeficiente de extinción molar para iones férricos a la longitud de onda de máxima absorción 2204 (25° C y 304 nm.) $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

d Diámetro de la celda empleado (1 cm).

ρ La densidad del dosímetro (1.001 g / cm^3).

Este resultado es válido cuando la medición de ϵ se hace con el mismo espectrofotómetro usado para medir las densidades ópticas, debiéndose hacer las mediciones a la longitud de onda en el cual la absorción de los iones férricos es máxima y siempre a la misma temperatura.

Cabe hacer mención que la dosimetría hecha en este trabajo no fue para obtener la dosis sino la razón de dosis mediante la siguiente fórmula, la cual es el resultado de la sustitución de los datos anteriores { d, ρ , ϵ y $G(\text{Fe}^{3+})$ }

$$\frac{\text{rad}}{\text{Vuelta}} = \frac{28016 (\text{Doi} - \text{Dof})}{\text{Vuelta}}$$

(Doi - Dof) Es la densidad óptica.

Por lo que se usará esta fórmula para obtener la razón de dosis, esto es debido a que se usará un sistema mecánico que estará girando con varias películas irradiándolas al mismo tiempo será mejor obtener directamente el valor de la razón de dosis por vuelta, tomando en consideración que 3.5 vueltas es un minuto.

4.- Acelerador Van de Graaff para electrones de (2 MeV)

Construido por la compañía High Voltage Engineering Corp., Burlington, Mass. U.S.A. e instalado en los laboratorios Van de Graaff del Instituto de Física de la UNAM en 1952, como acelerador de iones positivos. En 1962 se transforma en acelerador de electrones y en los últimos 10 años han sido renovados la mayor parte de sus componentes²².

El intervalo de voltaje esta entre 0.5 y 2.0 MeV con un circuito estabilizador que se instaló, se alcanza un voltaje muy estable.

El tubo acelerador está construido con electrodos rectos de aluminio, separados por anillos de acrílico kovar con un orificio de 2.5 cm y 1.3 m de largo.

El filamento es en forma de V de tungsteno. El enfoque se logra mediante la diferencia de potencial entre el electrodo envolvente del filamento y el primer plato equipotencial del tubo.

El circuito de alimentación por corriente alterna se controla por medio de un sistema de motores de paso interno alcanzando los valores máximos: 7.5 V y 8.0 A. La corriente de alimentación usual está en el intervalo de 1 a 3 A.

El aislamiento del alto voltaje se logra con la relación de gas de 4:1 de nitrógeno y bióxido de carbono es inyectado mediante un sistema presurizador y deshidratador y se contiene en el tanque del acelerador entre 190 y 350 psi. La válvula de seguridad a presión se abre a 400 psi.

El vacío en el tubo acelerador y la extensión con volumen total de 120 litros se opera entre 10^{-5} y 10^{-6} Torr. mediante un sistema de 2 bombas: una mecánica y otra de difusión con las siguientes características:

- Bomba mecánica con motor de 0.73 HP, trabaja a 37.7 litros por segundo. Estabiliza a 10^{-3} Torr.

- Bomba de difusión con capacidad de 1500 litros por segundo. Estabiliza a 10^{-6} Torr.

El sistema barredor consiste de dos bobinas deflectoras (construidas por la Compañía Radiation Dynamics Inc. N.Y. U.S.A.) alimentadas por corriente alterna que permite a máxima corriente dar una mayor intensidad de campo magnético B y por lo tanto máxima deflexión, mediante una señal triangular que hace girar al haz ángulos iguales en tiempos iguales.

Tiene un circuito oscilador especial que proporciona las características de barrido indicadas a continuación. La frecuencia de barrido está en el intervalo 1 a 200 c/s. Las amplitudes de barrido quedan comprendidas entre 2 y 70 cm.

La extracción del haz a la atmósfera se lleva a cabo por medio de una ventana de titanio, de un espesor de 60 μm que permite aislar la zona necesaria al vacío en la máquina para la aceleración de electrones. Está localizada en la extensión del acelerador y es ahí donde atraviesan los electrones para salir a la atmósfera. La ventana está refrigerada por un sistema de tres ventiladores que la protegen de calentamiento excesivo.

Funcionamiento del acelerador Van de Graaff

Con referencia a las figuras 3 y 4 en donde se presenta el esquema del acelerador explicaremos su funcionamiento.

- 1) La carga eléctrica es depositada por medio de la fuente de alimentación a la banda a través de un peine que forma un campo electrostático contra la polea del motor (1).
- 2) La banda acarrea las cargas mecánicamente (2) a la terminal de alto voltaje (3).
- 3) En la parte alta, la carga es transferida de la banda a la terminal por medio de una escobilla (4), la que por repulsión se desplaza de la superficie, estableciéndose así un alto potencial o una diferencia de potencial con respecto a la base del acelerador.
- 4) La terminal de alto voltaje está sostenida por medio de una columna de platos equipotenciales y acrílico kovar, se aísla del tanque (5) por una atmósfera de nitrógeno y bióxido de carbono (6) comprimidos que evitan el arqueo de la terminal al tanque.
- 5) Un tubo acelerador de acrílico kovar y platos de aluminio mantenido a un " alto vacío " (7) provee una salida orientada de los electrones que se producen en un filamento incandescente dentro de la terminal (8).
- 6) Los electrones son acelerados (9) a velocidades altas en un campo electrostático creado por la diferencia de potencial entre la terminal y la base (10) del acelerador, formando un haz de alta energía.

- 7) Este haz es extraído del acelerador a través de una ventana, cubierta de metal muy delgado, colocada en el punto marcado con (11) y que aísla el vacío de la atmósfera.
- 8) Cuando se desea que el haz sea barrido para determinados usos, se emplea un sistema de bobinas (12) que lo hace oscilar mediante la acción de un campo magnético variable (13).
- 9) El haz bariéndose a diversas frecuencias y amplitudes variables a voluntad, mediante un sistema electrónico que controla dicho barrido, es obtenido a la salida del acelerador.
- 10) El "alto vacío" en el tubo acelerador y en la extensión se logra mediante un sistema de bombeo mecánico y de difusión (14) con válvulas de protección adjuntas.

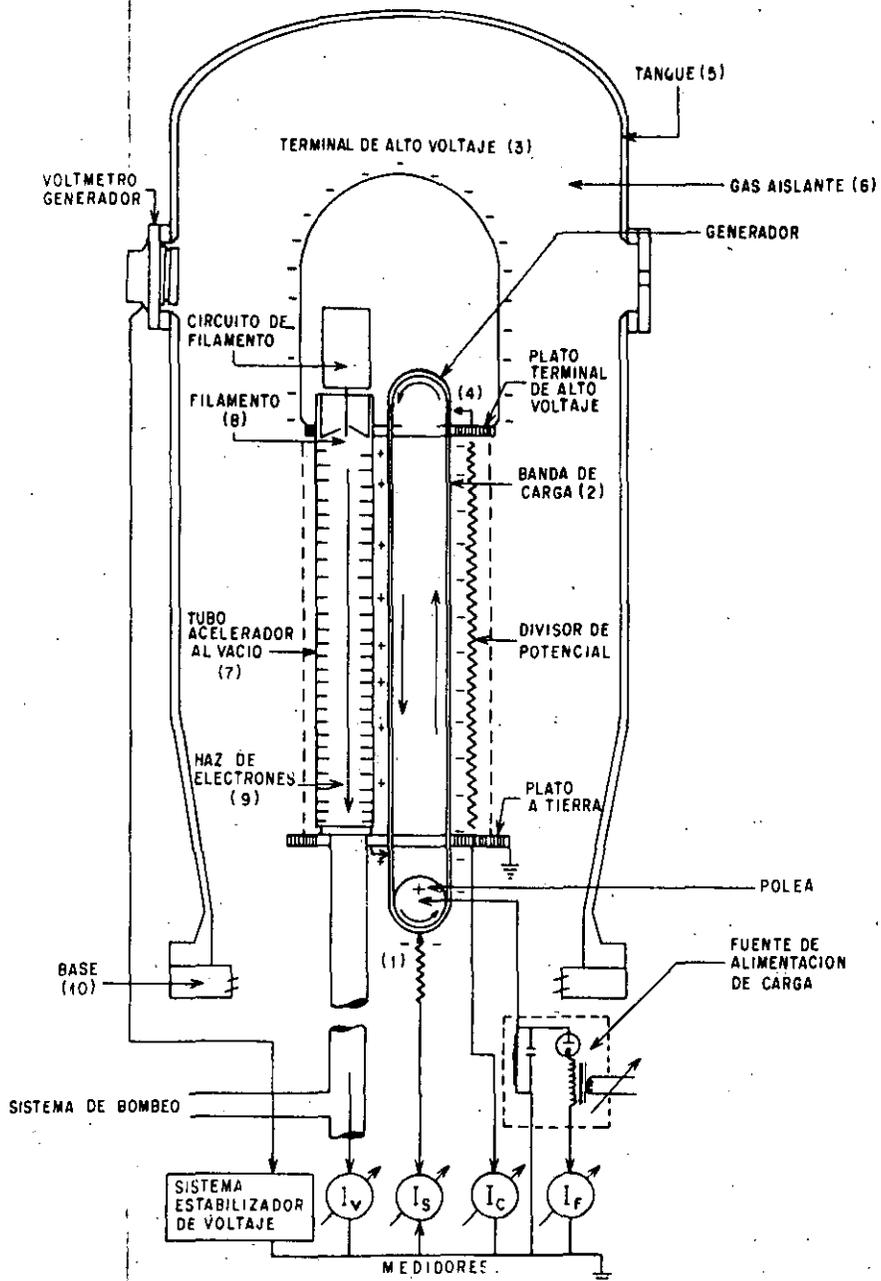


Fig. 3 Esquema del acelerador Van de Graaff para electrones (2 MeV) del Instituto de Física de la U.N.A.M., se puede apreciar detalladamente las componentes del interior del tanque.

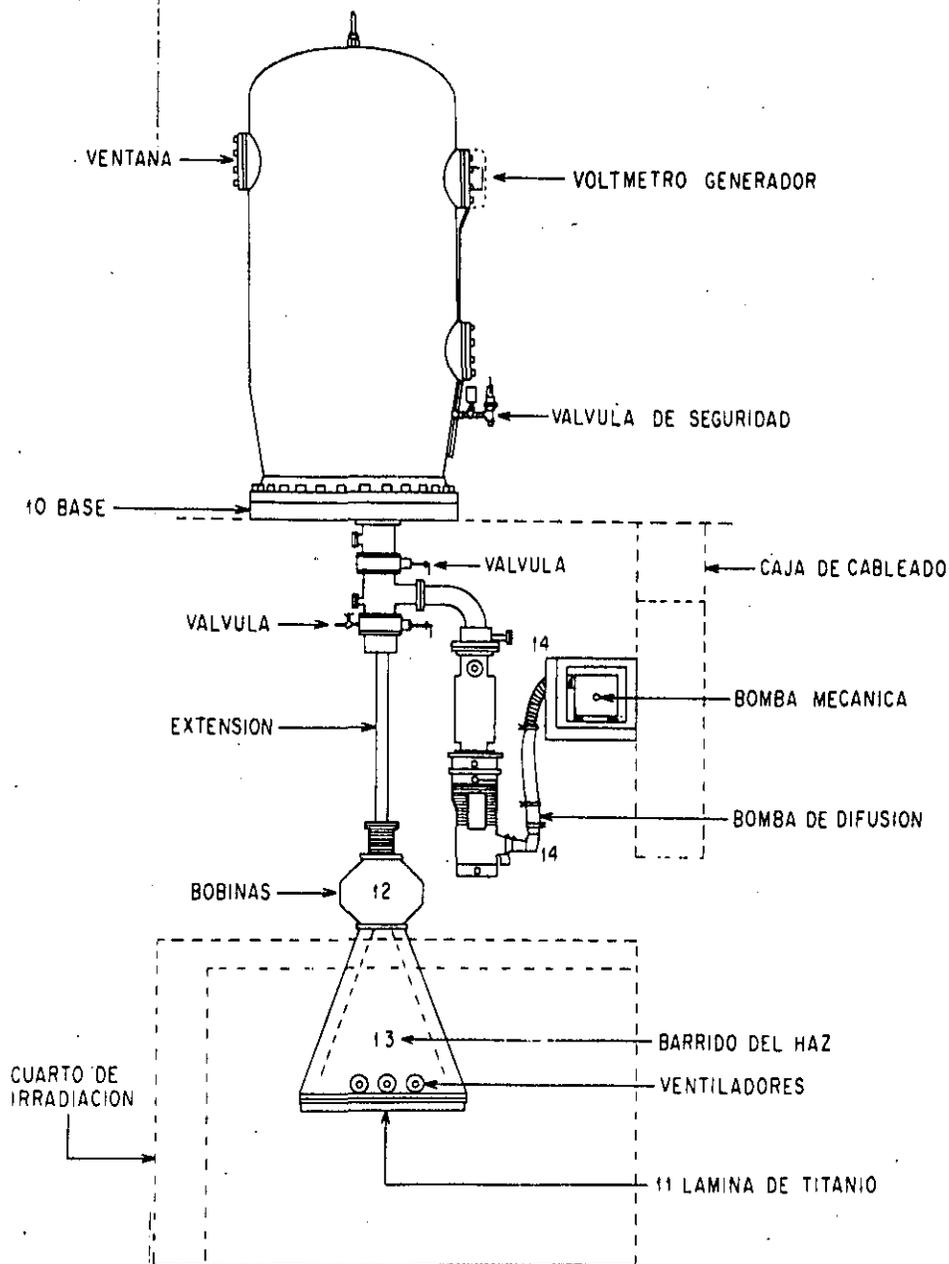


Fig. 4 Esquema del acelerador Van de Graaff para electrones (2 MeV) del Instituto de Física de la U.N.A.M., se aprecia el corte transversal del acelerador y sus instalaciones a distintos niveles.

11) Desde la consola de control ubicada en un cuarto aparte y mediante los circuitos electrónicos se logra la operación del acelerador. La zona de extracción del haz es sumamente peligrosa, por la producción de rayos X y de electrones difusos producidos durante la irradiación, por lo que debe cancelarse el acceso en este lapso.

5.- Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

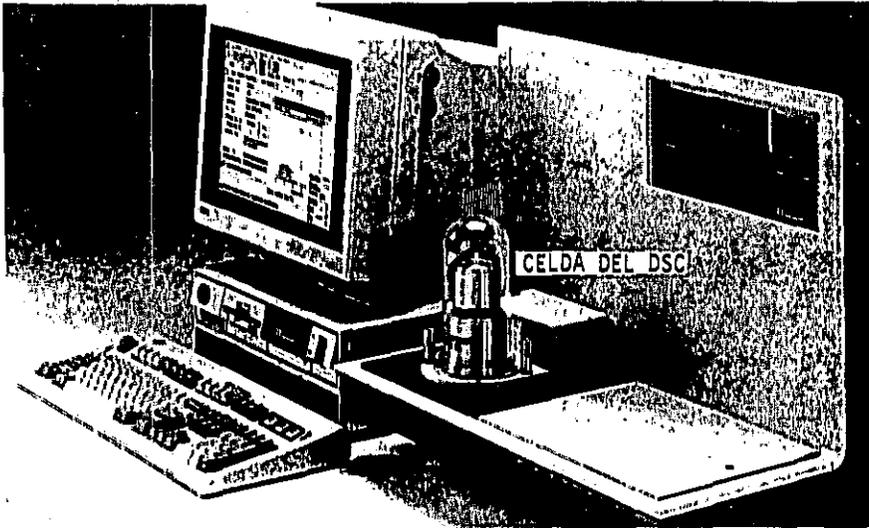
La calorimetría diferencial de barrido²³ (Differential Scanning Calorimetry DSC), fig. 5 es una técnica de análisis térmico que es usada hace más de cuatro décadas para medir las temperaturas y flujos de calor asociados con transiciones en los materiales, en función del tiempo y la temperatura. Estas mediciones proporcionan información cualitativa y cuantitativa de los cambios físicos y químicos que involucran procesos endotérmicos o exotérmicos, o cambios en la capacidad calorífica. El DSC es la técnica de análisis térmico más ampliamente usada, principalmente para caracterizar polímeros y otros materiales orgánicos, pero también es aplicable a metales, cerámicas y otros materiales inorgánicos.

El DSC tiene muchas ventajas que contribuyen a su utilización ampliamente extendida, incluyendo corto tiempo de análisis (usualmente menos de 30 minutos), fácil preparación de la muestra, aplicación tanto en sólidos como en líquidos, amplio rango de temperatura y excelente capacidad cuantitativa.

Información que nos proporciona DSC.

El DSC nos proporciona importante información que se utiliza para caracterizar materiales, diseñar productos, seleccionar los materiales óptimos para alguna aplicación específica, predecir el comportamiento de productos y mejorar la calidad. Las mediciones que se realizan mediante DSC son las siguientes:

- Transiciones vítreas.
- Puntos de Fusión.
- Tiempos de cristalización y temperatura.
- Porcentaje de cristalinidad.
- Calores de fusión y reacciones.
- Calor específico y capacidad calórica.
- Estabilidad oxidativa.
- Rapidez de curado.



Cámara De Muestra

Cápsula De Referencia

Cápsula de la Muestra

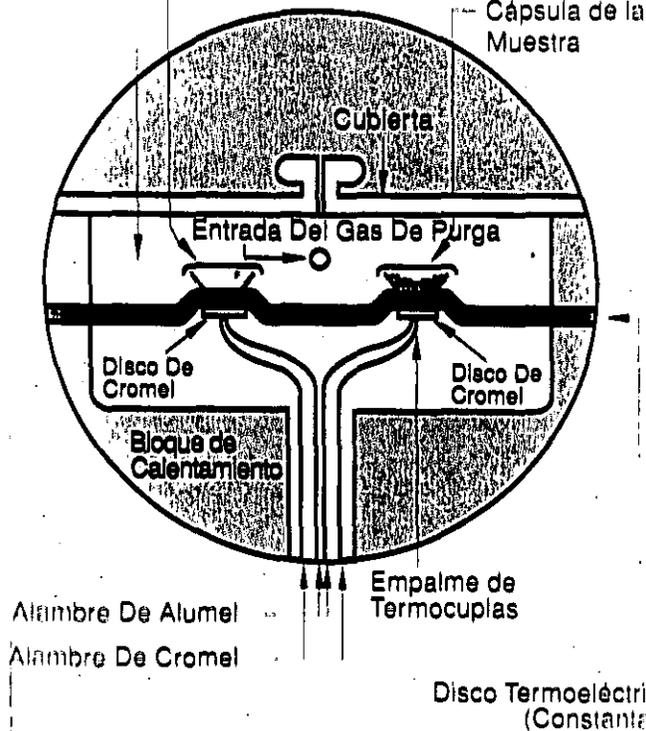


Fig. 5 Esquema del equipo usado para la determinación de los puntos de fusión (DSC) de las muestras irradiadas. En la parte superior se observa el equipo completo y en la parte inferior se muestra un esquema detallado de la celda del equipo.

- Porcentaje de curado.
- Cinética de reacciones.
- Pureza.
- Estabilidad térmica.
- Puntos de ebullición.

Principio de operación del DSC.

Un diagrama de la sección de la celda del DSC 2920 de TA Instruments se ilustra en la fig. 5 La celda se basa en el diseño " heat flux " (flujo calórico) que usa un disco de constantan (disco termoelectrico) como el principal medio de transferencia de calor a la muestra y a la referencia. La muestra colocada dentro de una cápsula metálica y la referencia (una cápsula vacia) se posicionan sobre un par de plataformas elevadas en el disco de constantan. A medida que el calor se transfiere a través del disco , el diferencial de flujo calórico de la muestra y referencia es medido por termopares de área formadas por la unión del disco de constantan y disco de cromo que cubren la superficie interior de las plataformas. Los alambres de cromo y aluminio conectados a los discos de cromo forman termopares que miden directamente la temperatura de la muestra. La medición continua y directa de la temperatura se traduce en alta precisión y repetibilidad.

La sensibilidad calorimétrica se mantiene constante en el rango útil de temperatura de la celda por alineación electrónica de la constante de calibración de la celda. La temperatura que rodea a la muestra se controla mediante un sofisticado programador de temperatura con su propio sistema de termopares ubicado en el bloque de calentamiento. Esto permite mantener constante la temperatura de la muestra, o aumentarla y reducirla en una amplia variedad de velocidades programadas. El gas es admitido a la cámara de la muestra a través de un orificio en la pared del bloque de calentamiento entre las dos plataformas donde se colocan las muestras. El gas se precalienta por circulación en el bloque antes de ingresar a la cámara de la muestra. Se obtiene un ambiente térmico estable y uniforme, lo cual asegura una línea base plana y sensibilidad excepcional (señal/ruido).

6.- Difracción de rayos X

Desde tiempos ancestrales los cristales²⁴ han sido un enigma fascinante para el hombre. Con el avance moderno de la química y la física se han planteado preguntas inquietantes acerca de la estructura interna de los cristales y de la materia sólida.

Actualmente, las características en forma geométrica y simetría externa, sugieren un arreglo interno regular (en red) como una alta probabilidad. En 1912 con el descubrimiento de los rayos-X, dos de los grandes problemas científicos de la época fueron resueltos, se estableció la estructura regular de los cristales y la longitud natural de los rayos-X fue demostrada

En las pasadas dos décadas, las numerosas y variadas aplicaciones de la difracción de rayos-X tienen establecida a ésta como una de nuestras más importantes y fundamentales herramientas de investigación. Centenares de laboratorios, tanto académicos como industriales tienen instalados estos equipos con gran frecuencia. La continua mención de la técnica en artículos de investigación, el actual incremento de miembros de la "Diffractionists National Society", la "American Crystallographic Association", el desarrollo y extensas ventas comerciales de equipos de difracción son evidencias del porque en la actualidad estos equipos se encuentran en gran cantidad de laboratorios.

Desde hace tiempo se descubrió y demostró que algunos sólidos no mostraban una estructura cristalina a los que se les llamó amorfos (fuera de forma ó sin forma), tal es el ejemplo del vidrio, algunos polímeros y el ópalo. Ellos tienen un patrón de difracción de tipo-líquido y pueden ser considerados simplemente como líquidos subenfriados de una gran viscosidad.

Algunos materiales como las rocas, arena, metales, aleaciones, concreto y algunas fibras textiles tenían características cristalinas, desde el punto de vista de cristalografía morfológica. Un cristal es una forma de poliedro regular limitado por superficies lisas, los cuáles están bajo la acción de fuerzas intermoleculares e interatómicas, éstas aunque momentáneas, bajo condiciones estables van desde el estado líquido o gas hasta la de un sólido.

En la actualidad el 95 % de las sustancias sólidas inorgánicas de laboratorio son examinadas para su determinación de cristalinidad mediante la difracción de rayos-X y cerca del 98 % de los minerales muestran definitivamente una estructura cristalina.

La Difracción de rayos-X es una herramienta científica básica capaz de obtener resultados de investigación con datos fundamentales e información inencontrable por alguna otra técnica. Sin embargo la realización de muchas potencialidades de estos equipos requieren un conocimiento elemental de cristalografía y ciencia de rayos-X.

Aún sin tener conceptos claros de términos usados en cristalografía tales como: hábito, formas de simetría elemental, radios axiales, índices de Miller, espacios limitados y celda unitaria, el investigador es capaz de aplicar la técnica de difracción de rayos-X, teniendo un conocimiento de geometría simple y de difracción de rayos-X para cristales.

Principios fundamentales de difracción de rayos-X

El fenómeno de la difracción de rayos-X para cristales es resultado de un proceso de dispersión en el cual los rayos-X son dispersados por los electrones de los átomos con una cierta longitud de onda (λ), un rayo difractado es producido por cada rayo dispersado únicamente cuando ciertas condiciones geométricas son satisfechas. La difracción resultante es el patrón de un cristal, comprende las posiciones e intensidades de los efectos de la difracción, la cristalinidad es una propiedad física de la sustancia que no sólo sirve como identificación, sino también para la completa elucidación de su estructura. Análisis de las posiciones de los efectos de difracción se leen inmediatamente para el conocimiento del tamaño del cristal, forma y orientación de la celda unitaria. Para localizar las posiciones de los átomos individuales en la celda la intensidad puede ser medida y analizada. Más importante en relación a las posiciones de los átomos para la intensidad de la difracción es la ecuación del factor de estructura.

III EXPERIMENTACION

1.- Materiales y equipos

Adquisición y características del PER (polietileno reciclado) y del PEV (polietileno virgen)

POLIETILENO VIRGEN (PEV) de baja densidad no lineal fabricado por PEMEX tipo PX-2002x en forma de pellets (Fig. 6), casi transparente (debido a su cristalinidad) con un peso molecular de 39000, obtenido por viscosimetría (Mv) una densidad de 0.920 g/cm³, determinada por el método de flotación y una cristalinidad del 46% determinada por espectroscopía de rayos - X.

POLIETILENO RECICLADO (PER) procesado por la compañía Reich Mexicana de Plásticos S. A. de C. V. (Fig. 6), el polietileno aquí procesado es por desperdicio de composta (bolsas de PE transparentes) y por desperdicio industrial, el tratamiento que reciben estos desperdicios es:

- 1) Recolección.
- 2) Corte.
- 3) Lavado.
- 4) Secado.
- 5) Compactación.
- 6) Empaquetado.

Con un peso molecular de 29000 obtenido por viscosimetría (Mv), una densidad de 0.88 g/cm³, obtenida por el método de flotación y una cristalinidad del 46% determinada por espectroscopía de rayos-X

Reactivos

Para la preparación del dosímetro químico de fricke

Sulfato Ferroso Amoniacal ($(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$). De laboratorios Aldrich al 99% de pureza y es un reactivo analítico.

Cloruro de Sodio (NaCl). De laboratorios J.T. Baker al 99.5% de pureza.

Acido Sulfúrico (H₂SO₄). De laboratorios J.T. Baker al 98.1% de pureza.

Agua Trdestilada (H₂O).

Para la determinación del % de gel

Xileno C₆H₄ (CH₃). de laboratorios Mallinckrodt al 99% de pureza.

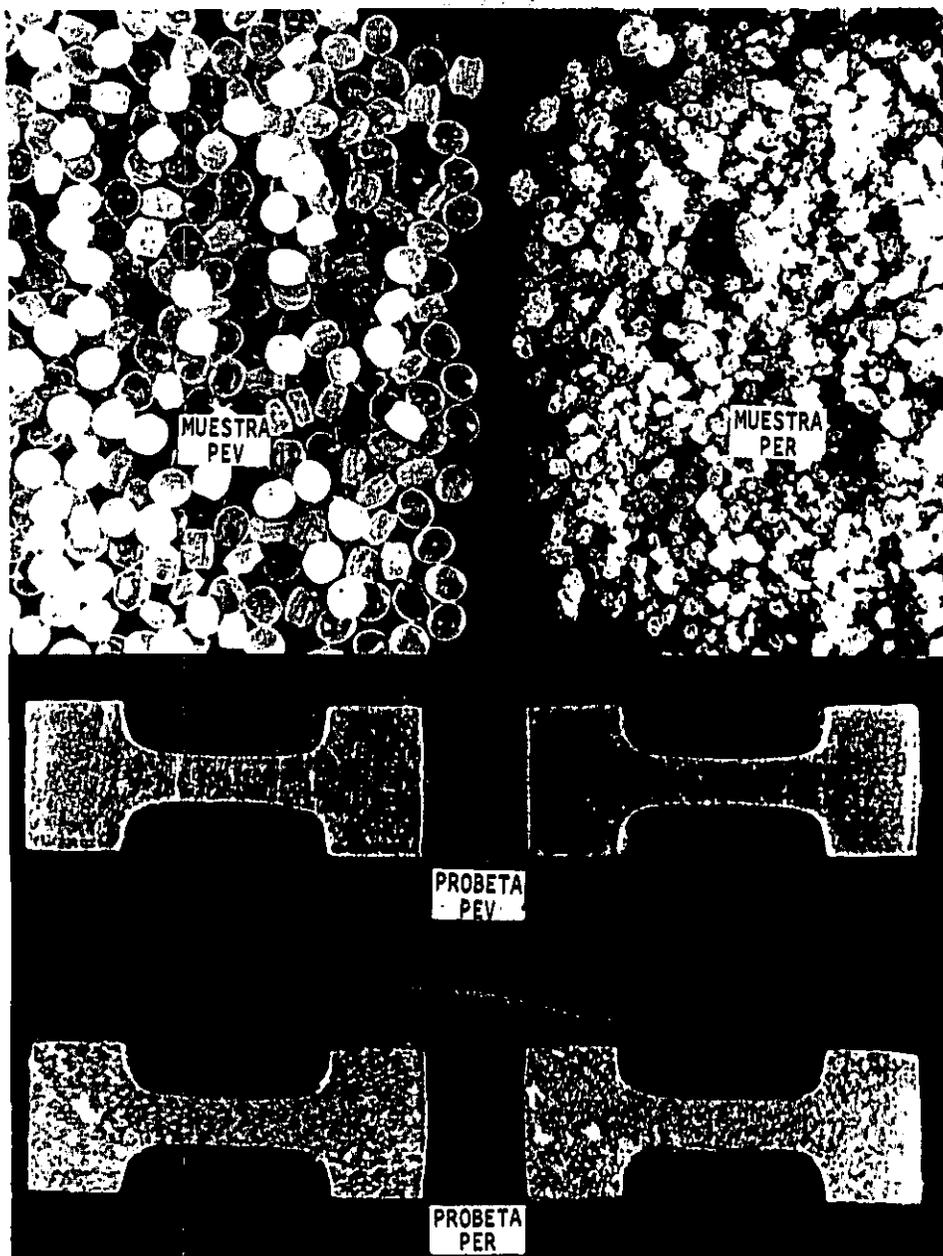


Fig. 6 Esquema de los polietilenos usados. En la parte superior se observa la fotografía de las muestras utilizadas tanto de PEV como de PER, en la parte inferior se muestran las probetas de ambas muestras, se puede apreciar una muestra de Polietileno Virgen más transparente que la del Polietileno Reciclado.

Equipo e Instrumentación

Acelerador Van de Graaff de 2 MeV. Para la irradiación con electrones fabricado por la compañía High Voltage Engineering Corporation. La irradiación con electrones se llevó a cabo a 1.3 MeV y una razón de dosis de 42 kGy/h^{25,26} y dosis desde 0 hasta 350 kGy. Instalado en los laboratorios Van de Graaff del Instituto de Física de la UNAM (IFUNAM). Máquina de Pruebas Universal Instron Modelo 1125. Usado para la realización de las pruebas mecánicas, este equipo se encuentra instalado en los laboratorios del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM).

Mezclador marca Rheomix 600 y un Extrusor marca Rheomex 254 de un usillo de 3/4 ", estos dos equipos en uno mismo cuya marca es Haake Rheocord System 90. Bajo las siguientes condiciones: Temperatura en el mezclador 180°C, temperatura en el extrusor 190° C, velocidad de 32 rpm y presión atmosférica, e instalado en los laboratorios del IIM.

TA Instruments, modelo 2910 a flujo de calentamiento de 10 C/min fue usado para la determinación en las muestras del DSC.

Philips X Pert Diffractometer con radiación Cu K α y una longitud de onda de 1.5406 Å, usado para analizar la estructura cristalina de las películas. El porcentaje de cristalinidad fue calculado por perfil, ajustando el espectro de rayos - X en el rango de 12° hasta 18° Molino de cuchillas marca Colortronic. Usado para moler los polietilenos y poder hacerlos más procesables para el extrusor, este equipo se encuentra en el IIM.

Estufa Stabil-Therm Oven de 40 a 200 °C marca Blue M Electric CO. de Blue Island Illions, U.S.A.

Parrilla Magnética marca Corning Stirrer / Hotplate

2.- Dosimetría del sistema

La dosimetría se llevó a cabo en el acelerador de electrones Van de Graaff de 2.5 Mev del Instituto de Física de la UNAM.

Un disco giratorio fue utilizado como dispositivo de irradiación, con el cual fue posible exponer varias muestras al mismo tiempo.

El disco usado es de aluminio (Z = 13), con el objeto de reducir al mínimo la producción de rayos - X. El diámetro del disco es de 70 cm., y el grueso de 1/4 de pulgada. El disco se acciona por un motor de lento engranaje Fuji - Works tipo T A, de 15 watts, 125 volts y 3.5 rpm.

Se localizó el centro del haz proveniente del acelerador Van de Graaff y se realizó una marca en el disco giratorio para poder localizar perfectamente el centro en el disco y con esto poder colocar el dosímetro de Fricke que absorbería la mayor cantidad de radiación, esto también nos ayuda para que posteriormente las muestras de estudio estén perfectamente colocadas en el centro.

Como se mencionó anteriormente se hizo la dosimetría con la solución Fricke la cual se hizo en cajas petri con un contenido aproximado de 10 ml de la solución.

La radiación aplicada fue bajo las siguientes condiciones : 1.3 MeV y una corriente de 5 μ A haz fijo una vuelta en el disco giratorio.

El resultado que se obtuvo en la anterior dosimetría fue el siguiente.

$$\frac{\text{rad}}{\text{Vuelta}} = \frac{28016 (\text{Doi} - \text{Dof})}{\text{Vuelta}} = \frac{28016 (D)}{\text{Vuelta}} = \frac{\text{rad}}{\text{Vuelta}}$$

$$\frac{3.5 \text{ Vueltas}}{1 \text{ min.}} * \frac{60 \text{ min.}}{1 \text{ hora}} * \frac{1 * 10^{-2} \text{ Gy}}{1 \text{ rad}} = 58833.6 \text{ Gy / hr} = 58.8 \text{ kGy / hr}$$

Datos :

$$\lambda = 304 \text{ nm}$$

$$A (\text{Absorbancia}) = 0.654 = D (\text{Densidad Optica}).$$

$$\frac{\text{rad}}{\text{Vuelta}} = \frac{28016 (0.654)}{\text{Vuelta}} = 18322.464 \frac{\text{rad}}{\text{Vuelta}} = 38477 \text{ Gy} = 38.5 \text{ kGy / hr}$$

Los datos fueron obtenidos en un espectrofotómetro UV, Perkin Elmer modelo 553 del Instituto de Ciencias Nucleares.

Se realizó otra dosimetría bajo las mismas condiciones , la única variación hecha fue que el disco se hizo girar dos vueltas.

El resultado de está dosimetría fue el siguiente :

Datos :

$$\lambda = 304 \text{ nm}$$

$$A = D = 1.196$$

$$\frac{\text{rad}}{2 \text{ Vueltas}} = \frac{28016 (1.196)}{2 \text{ Vueltas}} = 33507.136 \frac{\text{rad}}{2 \text{ Vueltas}}$$

$$= 16753.568 \frac{\text{rad}}{\text{Vuelta}} = 35182.5 \text{ Gy / hr} = 35.2 \text{ kGy / hr}$$

De acuerdo con estos resultados se determinó que el primer valor era el mejor debido a la curva de absorción del sistema $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$,

Con esto se realizó la dosimetría de otras 5 muestras con el objeto de tener resultados reproducibles y confiables, dichas dosimetrías se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones de la primera dosimetría hecha.

Los resultados obtenidos fueron los siguientes :

<i>A = D</i>	<i>rad/Vuelta</i>	<i>krad/Vuelta</i>	<i>Gy/hora</i>	<i>kGy/hora</i>
<i>0.654</i>	<i>18322.464</i>	<i>18.3</i>	<i>38477.2</i>	<i>38.5</i>
<i>0.725</i>	<i>20311.600</i>	<i>20.3</i>	<i>42654.4</i>	<i>42.7</i>
<i>0.757</i>	<i>21208.112</i>	<i>21.2</i>	<i>44537</i>	<i>44.5</i>
<i>0.652</i>	<i>18266.432</i>	<i>18.3</i>	<i>38359.5</i>	<i>38.4</i>
<i>0.696</i>	<i>19499.136</i>	<i>19.5</i>	<i>40948.2</i>	<i>40.9</i>
<i>0.780</i>	<i>21852.480</i>	<i>21.9</i>	<i>45891.2</i>	<i>45.9</i>

En base a estos resultados se realizaron los cálculos para obtener la Media y la desviación estandar²⁷

DESVIACION ESTANDAR = 1.4918
18.5 < krad / Vuelta < 21.5 = 40.31 < kGy / hora > 43.3
MEDIA = 19.916 krad / Vuelta = 41.81 kGy / hora

En base a estos resultados se hará el cálculo necesario para obtener las vueltas necesarias para obtener las dosis requeridas en las películas de polietileno a irradiar.

3.- Preparación de las muestras de PEV y PER para su irradiación.

Para la preparación de las muestras se utilizó Polietileno Virgen (PE) en forma de Pellets fabricado por Petróleos Mexicanos (PEMEX) tipo 2002x y Polietileno Reciclado (PER) procesado por la compañía Reich Mexicana de Plásticos S. A. de C. V.

Se tomaron 500 g de cada una de las muestras de PEV o PER, e independientemente fueron sometidas a un molino de cuchillas Colortronic para lograr que el material fuera más uniforme en su forma y poder ser introducidos también en forma independiente al equipo Haake Rheocord System 90 compuesto por un mezclador marca Rheomix 600 y un extrusor marca Rheomex 254 de un usillo de 3/4 ", este equipo se operó bajo las siguientes condiciones de operación:

Temperatura en el mezclador (dividido en 3 zonas): 180°, 180° y 180°.

Temperatura en el extrusor (dividido en 3 zonas): 190°, 190° y 190°.

Velocidad = 32 RPM y P = cte. = Atmosférica.

Estas condiciones son programadas automáticamente por medio de una computadora.

Esto da como resultado una pasta uniforme de cada uno de los polietilenos el cual pasa por dos pares de rodillos (el primero de ellos nos proporciona el ancho deseado = 10 cm y el segundo el espesor = 1 a 1.5 mm), los cuales son ajustados manualmente por medio de perillas.

Ambos equipos pertenecientes al Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

Una vez obtenida la película deseada se procede a cortarla en forma de probetas (la parte más uniforme de la película obtenida), el corte se hace longitudinalmente para la realización de las pruebas mecánicas, con la ayuda de un suaje en base a la norma ASTM - 1708²⁸.

NOTA: Para la preparación de las mezclas el material pasa por el mismo procedimiento solo que ahora los dos polietilenos son introducidos simultáneamente a cada uno de los equipos en las siguientes proporciones :

50	% PEV	50	% PER
60	% PEV	40	% PER
70	% PEV	30	% PER
80	% PEV	20	% PER

90	% PEV	10	% PER
100	% PEV	0	% PER
0	% PEV	100	% PER

4.- Irradiación con electrones de las muestras.

Una vez cortadas las muestras se colocaron en bolsas de Polietileno de 6x7.5 cm, posteriormente se les introduce Nitrógeno (N₂) de ultra alta pureza 99.99 %, esto para eliminar todo el aire presente en la bolsa y evitar su oxidación, una vez hecho esto se les sella con calor para evitar el paso de aire, son marcadas con etiquetas indicando la dosis recibida, si es PEV o PER y en caso de las mezclas, el porcentaje de la mezcla que se va a irradiar. Se procede a colocarlas en una mesa giratoria con contador de vueltas adecuado para realizar durante la radiación el barrido uniforme de las muestras las cuales son colocadas en el punto en donde se localizó el centro del haz. Figura 7.

De acuerdo a la dosimetría realizada (ver capítulo de dosimetría) por cada vuelta se tenía una dosis de 41.81 kGy , por lo tanto se necesitan 125 Vueltas para obtener la dosis de 25 kGy, 175 para 35 kGy, 250 para 50 kGy, 500 para 100 kGy, 1250 para 250 kGy y 1750 para 350 kGy, esto como se mencionó anteriormente está controlado con un contador de vueltas manipulado desde el control del acelerador, por lo que al momento de cumplir las vueltas necesarias para la dosis deseada el disco se inmovilizaba y se apagaba la irradiación, para sacar las muestras correspondientes a la dosis requerida y continuar irradiando las otras muestras a las dosis deseadas, cabe hacer mención que se irradiaron 20 muestras de cada uno de los polietilenos, para realizar 8 veces cada una de las pruebas mecánicas, para las mezclas de los polietilenos se colocaron 10 muestras de cada una también para realizar 8 veces las pruebas mecánicas de cada mezcla, en lo concerniente al % de gel las pruebas se hicieron por duplicado.

5.- Pruebas mecánicas de las muestras irradiadas

La realización de las pruebas mecánicas: % Strain at Break^{29,30} (% de Deformación al Rompimiento); Stress at Break (Esfuerzo al Rompimiento); Young's Modulus (Módulo de Young) y Energy to Break Point (Energía al Punto de Rompimiento) se llevaron a cabo en una máquina universal de pruebas mecánicas modelo INSTRON 1125 y de acuerdo a la norma ASTM D - 638³¹.

Este equipo cuenta en sus extremos con dos fuertes mordazas que sostienen al material a estudiar FIG. 8 (en este caso las probetas de PE) mediante su base de datos

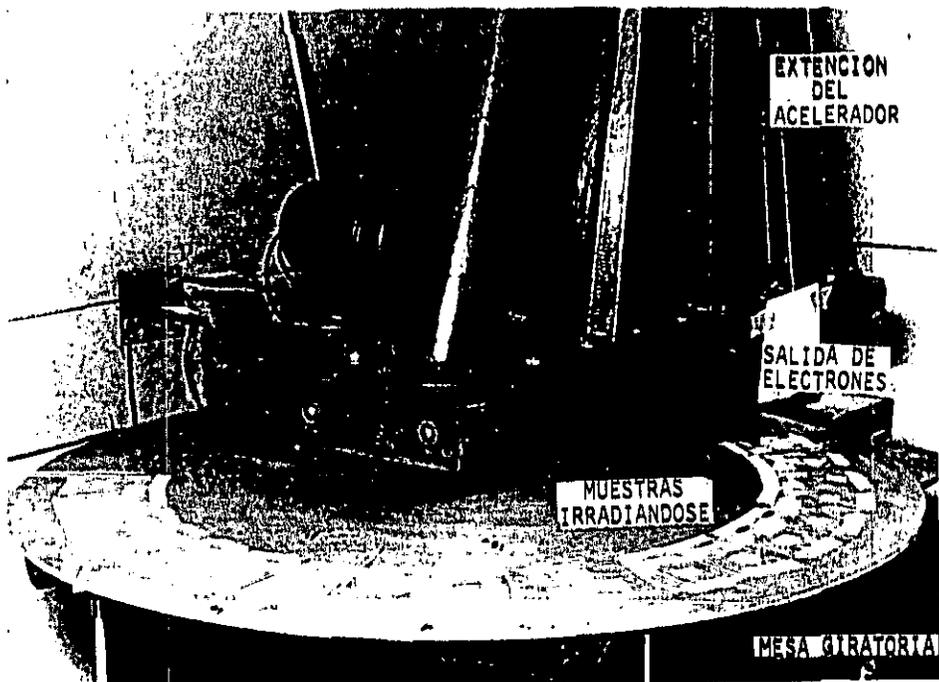


Fig. 7 en esta figura podemos apreciar la zona de irradiación y la mesa giratoria en donde se colocaron las muestras para su irradiación.

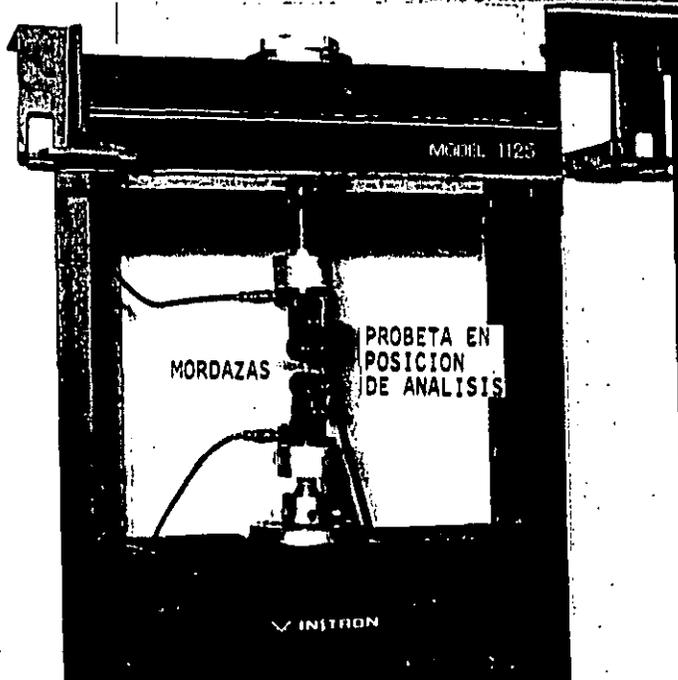
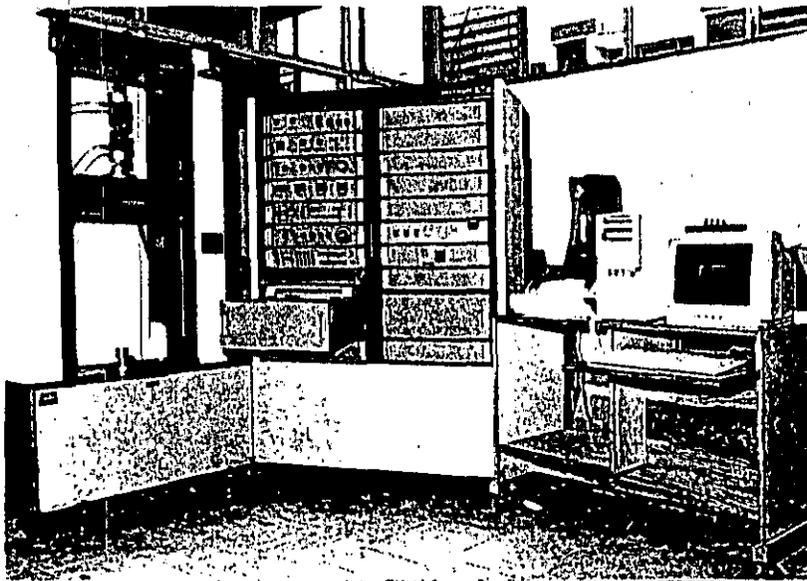


Fig. 8 Esquema del equipo usado para la determinación de las pruebas mecánicas (Instron Modelo 1125). En la parte superior se muestra el equipo completo y en la parte inferior se observa un acercamiento de la parte de las mordazas y la muestra.

provista en la computadora se le da la identificación del material y las especificaciones a las cuales debe realizar dichas pruebas, estos datos son:

Parámetros mecánicos de prueba :

- a) Identificación de la muestra.
- b) Flujo de muestra en Puntos / Segundo : 9.1
- c) Velocidad de deformación (mm/min) : 100.00
- d) Intervalo de escala de carga máxima (kg) : 50.00

Dimensiones de las muestras :

- a) Ancho (mm). Varía según la muestra.
- b) Espesor (mm). Varía según la muestra.
- c) Longitud de zona de trabajo (mm). 17.50 17.50 17.50 17.50 17.50
- d) Espacio entre mordazas (mm). 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00

Las pruebas se hicieron por quintuplicado.

Los valores del espesor y del ancho son medidos con un vernier digimatic calipers serie 550 de la marca Mitutoyo con una precisión de 0.001 mm y medición de 0.0005mm.

Los resultados de las pruebas mecánicas son proporcionados por la computadora e impresos para cada serie, ya que cada una consta de 4 a 5 probetas y en ellos se especifica a su vez cada una de las pruebas realizadas. Los resultados obtenidos en cada una de las pruebas corresponden al promedio aritmético de las 8 muestras estudiadas, eliminándose aquellos valores que salían de un rango aceptable (+/- 10% de un blanco) para cada prueba. Se calculó la desviación estandar de los todos los datos del PER, PEV y de las mezclas para cada dosis aplicada obteniéndose un valor promedio de 2.32.

6.- Pruebas químicas de las muestras irradiadas

El análisis de Sol-Gel³² está basado en la determinación del contenido de la fracción de sol o gel en el polímero irradiado, la dosis absorbida y la dosis de iniciación de gel Dg. La extracción de la parte soluble (sol) es llevada a cabo hasta obtener un peso constante de la parte no soluble (gel)

La determinación de la fracción de gel³³ de las muestras irradiadas son determinadas por extracción SOXHLET en xileno a 130° C durante 48 horas, para esto

se toma un trozo de la muestra irradiada y se pesa (peso muestra), se pesa un cartucho de extracción (perfectamente seco y colocado en un desecador 24 horas antes), se coloca el trozo de muestra dentro del cartucho y se pesa nuevamente, la diferencia con el peso del cartucho nos tiene que dar el peso de la muestra, al peso muestra más peso cartucho se le coloca un poco de fibra de vidrio, la diferencia con el peso muestra más cartucho nos da el peso de la fibra de vidrio, posteriormente se coloca en un equipo de extracción, el cual consta de un extractor soxhlet (en donde va el cartucho con la muestra y la fibra de vidrio), un refrigerante y un matraz de bola con xileno, ya que éste es el solvente para la parte soluble, se calienta hasta ebullición y se deja así durante 48 horas, transcurrido este tiempo se saca el cartucho del equipo de extracción y se deja 24 horas al aire libre para que el xileno absorbido por el cartucho se evapore, esto debido a que el xileno es flamable y si se introduce de inmediato a la estufa puede ocasionar graves accidentes, posteriormente se mete a una estufa a 100° C durante 24 horas, después de este tiempo se coloca en un desecador hasta que se enfríe y se pesa, se repite este procedimiento tantas veces como sea necesario hasta obtener peso constante.

Para el cálculo del % de gel de la muestra irradiada se utiliza la siguiente fórmula^{13,14}:

$$\% \text{ gel} = \frac{W_f - W_o}{W_o} \cdot 100$$

Donde W_o y W_f son los pesos de la muestra inicial y después de la extracción respectivamente. Los valores que aparecen en la tabla de resultados corresponden al promedio aritmético de las dos pruebas realizadas para el % de gel. Se obtuvo la desviación estandar de todos los datos del PER, PEV y mezclas de ellos para cada dosis aplicada obteniéndose un valor promedio de 2.32

7.- Pruebas térmicas de las muestras irradiadas

La realización de las pruebas térmicas³⁵ (Calorimetría Diferencial de Barrido DSC) se llevaron a cabo en un equipo AT Instruments DSC 2920 a una rapidez de calentamiento de 10 °C/min.

8.- Difracción de rayos-X de las muestras irradiadas

La difracción de rayos-X se desarrolló para obtener la cristalinidad de ambos polietilenos esto se llevó a cabo en un difractómetro Philips X¹ con radiación Cu K α (radiación emitida hacia una placa de Cu en la cual se produce una excitación del electron en la capa K a la capa K α del átomo de Cu) de una longitud de onda de 1.5406 A, el porcentaje de cristalinidad fue calculado por perfil, el espectro conveniente de rayos-X es de 12 a 28°. El procedimiento forma tres picos en este rango, el más ancho es asignado al componente amorfo, y los dos picos restantes, levantados y angostos representan los componentes cristalinos. El porcentaje de cristalinidad fue calculado de acuerdo a la fórmula estandar $\% C = I_c / (I_c + I_a)$, donde I_c es la sumatoria en integral de la parte cristalina e I_a es la sumatoria en integral de la parte amorfa.

IV RESULTADOS Y DISCUSION

1.- Pruebas mecánicas

% de deformación al rompimiento

1.- En la tabla 1 se muestran los valores del % de deformación al rompimiento y los valores de desviación estándar en cada punto.

2.- En la gráfica 1 se observan los resultados del % de deformación al rompimiento para el Polietileno Virgen (PEV) y Polietileno Reciclado (PER) a diferentes dosis de irradiación se observa que el PER presenta valores más altos que el PEV en todas las dosis estudiadas y sin irradiar, en ambos casos los valores de los dos polietilenos llegan a un máximo, alrededor de 35 kGy y disminuyen al aumentar la dosis.

3.- En la gráfica 2 se representa el % de deformación al rompimiento para mezclas de PER y PEV irradiadas a diferentes dosis, se observa que para la mezcla 50 % PER - 50 % PEV tiene un valor máximo sin irradiar muy semejante al 100 % Polietileno Reciclado y los valores van decreciendo conforme aumenta la concentración del Polietileno Virgen en la mezcla, los máximos aparentes para todas las mezclas se encuentran entre 25 y 35 kGy, cabe hacer notar que el valor más bajo sin irradiar lo presenta el 100 % PEV, el valor más alto lo presenta el 100 % PER y el valor más bajo de las muestras irradiadas lo tiene la mezcla de 90 % PEV - 10 %

4.- Los valores de las mezclas de los polietilenos para el % de deformación al rompimiento son semejantes entre ellos, sobre todo a dosis superiores a 60 kGy.

Esfuerzo al rompimiento.

1.- En la tabla 2 se muestran los valores del esfuerzo al rompimiento, y los valores de la desviación estándar de cada punto.

2.- En la gráfica 3 se observan los resultados del esfuerzo al rompimiento para Polietileno Virgen y Polietileno Reciclado a diferentes dosis de irradiación se observa que ambos polietilenos aumentan al aumentar la dosis hasta 35 kGy, en donde se encuentra el máximo, a partir de esta dosis los valores comienzan a disminuir se observa que el PER presenta valores más altos que el PEV en estas dosis, a partir de la dosis de 100 kGy los valores de los polietilenos tienden a igualarse.

3.- En la gráfica 4 se representa el esfuerzo al rompimiento para mezclas de PER y PEV irradiadas a diferentes dosis, se observa que para la mezcla 50 % PER - 50 %

PEV tiene un valor máximo sin irradiar muy semejante al valor del 100 % PER y los valores van decreciendo conforme aumenta la concentración del PEV en la mezcla, los

% DE DEFORMACION AL ROMPIMIENTO

MEZCLA DOSIS KGy	0%PER-100%PEV	10%PER-90%PEV	20%PER-80%PEV	30%PER-70%PEV	40%PER-60%PEV	50%PER-50%PEV	100%PER-0%PEV
0	672.6 +/- 115.0	745 +/- 25.4	867.3 +/- 26.3	888.5 +/- 139.4	929.5 +/- 82	014+H61 +/- 57	1016 +/- 130
25	843.3 +/- 60	781.8 +/- 49.2	958.1 +/- 57.6	1022 +/- 73.4	971.1 +/- 106	934.6 +/- 67	1106.2 +/- 64
35	906.7 +/- 40	751 +/- 44.7	946.3 +/- 97	844.3 +/- 58.6	1008 +/- 26	962.7 +/- 78	1142 +/- 92
50	817.4 +/- 73	762 +/- 32.7	959.2 +/- 33	892.7 +/- 71	877.9 +/- 107.5	873.3 +/- 83	1034 +/- 126
75	812.6 +/- 50	_____	_____	_____	_____	_____	850.1 +/- 42.3
100	743.8 +/- 86.4	702.7 +/- 38.2	734.1 +/- 69.5	766.1 +/- 106.6	740.4 +/- 56.6	794.5 +/- 47.3	845 +/- 165.5
160	659.3 +/- 62.1	_____	_____	_____	_____	_____	721 +/- 22.3
250	530.5 +/- 49.2	414 +/- 78.4	484.9 +/- 13.8	471.2 +/- 16.4	495.9 +/- 29	478 +/- 74.5	632.5 +/- 21.5
350	436.6 +/- 38	374.5 +/- 24.8	436.9 +/- 14	369.9 +/- 104.8	346.6 +/- 36	364.6 +/- 66.4	492.7 +/- 37.6

Tabla 1 valores del % de deformación al rompimiento y desviación estándar para PEV, PER y mezclas de ellos

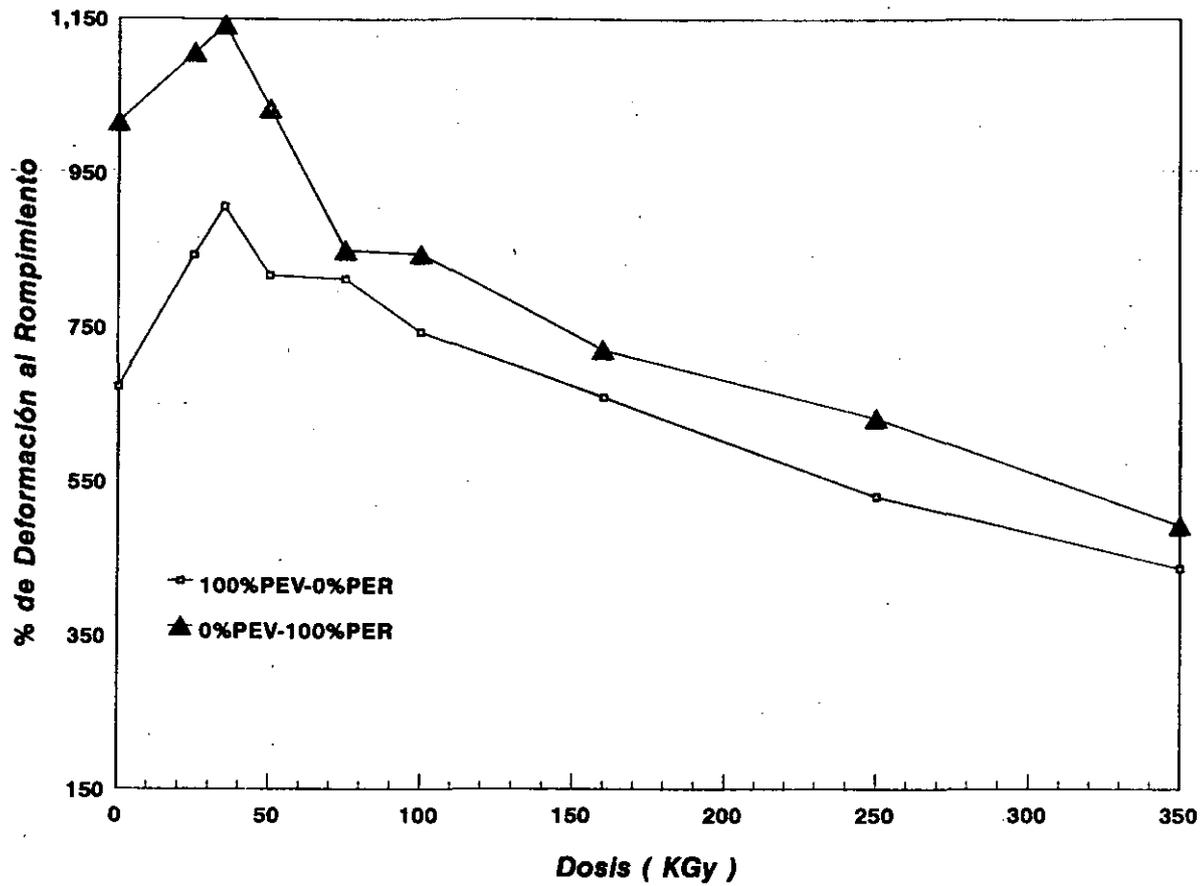


Figura 1 % de Deformación al Rompimiento para PEV y PER en muestras irradiadas

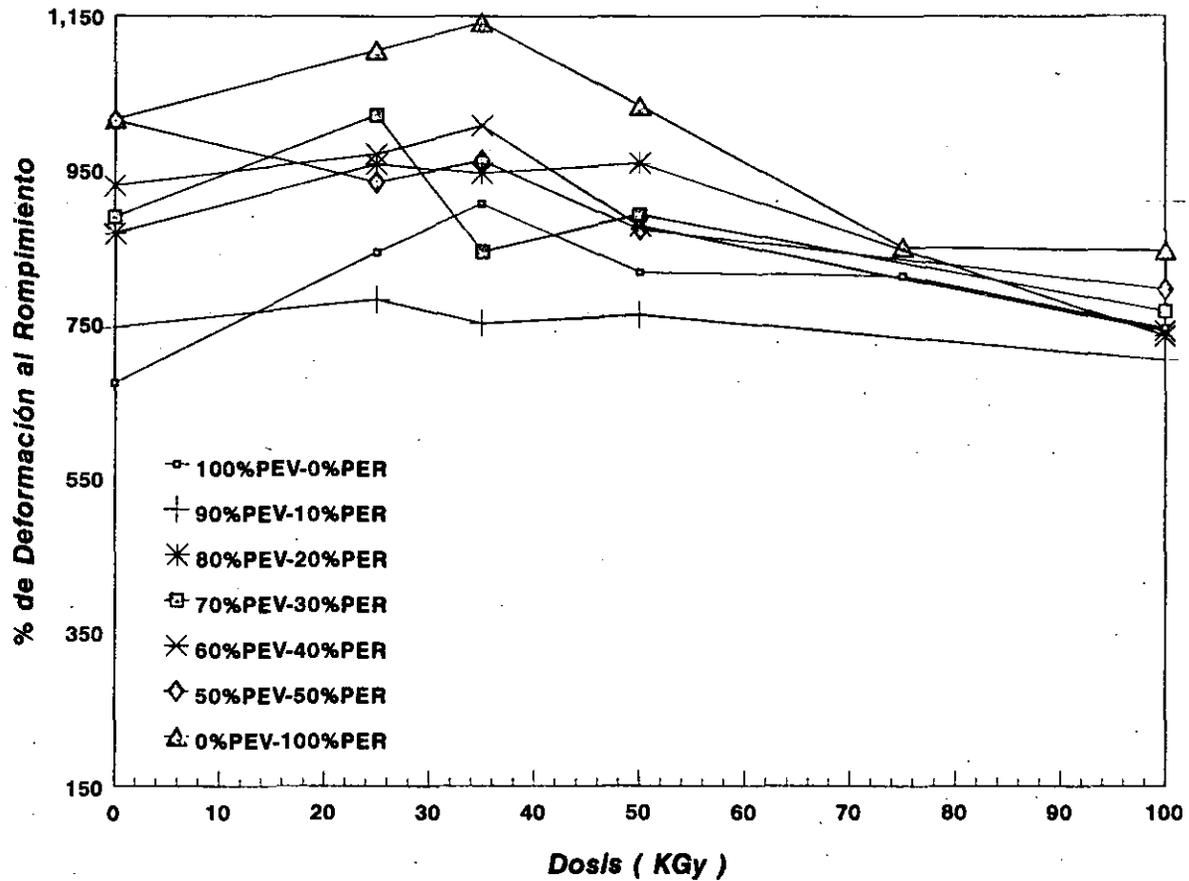


Figura 2 % de Deformación al Rompimiento de mezclas en muestras irradiadas

ESFUERZO AL ROMPIMIENTO

MEZCLA DOSIS KGy	0%PER-100%PEV	10%PER-90%PEV	20%PER-80%PEV	30%PER-70%PEV	40%PER-60%PEV	50%PER-50%PEV	100%PER-0%PEV
0	14.0 +/- 2.1	15.3 +/- 0.3	15.8 +/- 0.4	17.3 +/- 2.2	19.2 +/- 1.7	20.2 +/- 1.0	20.5 +/- 4.0
25	16.8 +/- 2.4	17.6 +/- 3.0	17.9 +/- 2.7	19.9 +/- 1.3	18.6 +/- 2.3	18.4 +/- 1.8	22.0 +/- 3.9
35	19.1 +/- 0.85	15.9 +/- 0.63	19.4 +/- 2.3	16.8 +/- 1.0	19.7 +/- 1.0	18.4 +/- 2.0	23.6 +/- 2.3
50	17.6 +/- 1.5	14.8 +/- 0.3	18.6 +/- 0.9	17.8 +/- 1.5	17.5 +/- 2.2	16.0 +/- 1.3	21.0 +/- 2.3
75	20.4 +/- 1.0	_____	_____	_____	_____	_____	18.2 +/- 2.1
100	18.3 +/- 2.0	16.5 +/- 0.7	17.1 +/- 1.8	17.6 +/- 2.3	17.0 +/- 1.3	17.9 +/- 0.7	18.2 +/- 4.1
160	20.1 +/- 2.1	_____	_____	_____	_____	_____	18.5 +/- 1.5
250	19.0 +/- 2.7	15.4 +/- 2.6	17.3 +/- 0.4	16.7 +/- 1.0	17.4 +/- 1.0	16.8 +/- 2.5	19.3 +/- 2.1
350	17.8 +/- 1.9	11.2 +/- 0.2	18.5 +/- 0.4	15.5 +/- 3.2	14.6 +/- 1.1	14.9 +/- 2.4	16.7 +/- 1.3

Tabla 2 valores del esfuerzo al rompimiento y desviación estándar para PEV, PER y mezclas de ellos

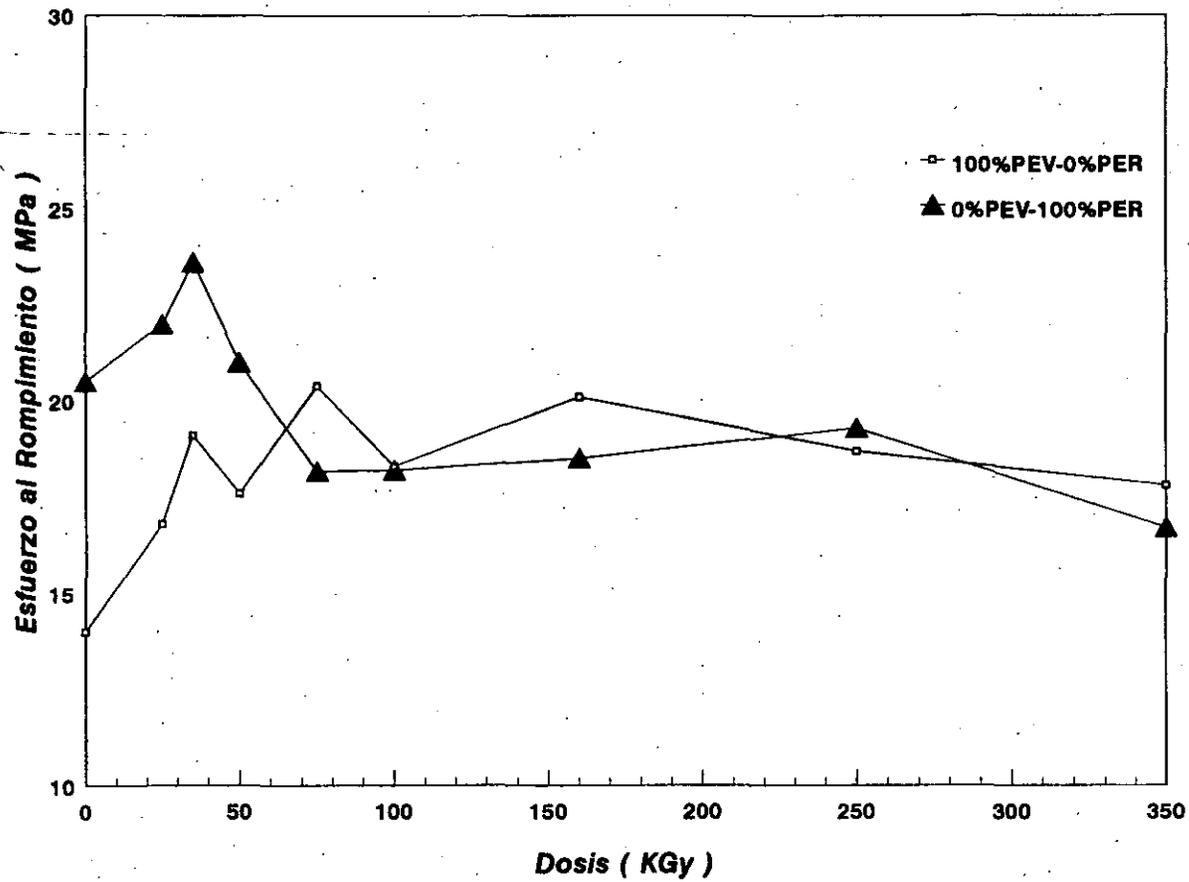


Figura 3 Esfuerzo al Rompimiento para PEV Y PER en muestras irradiadas

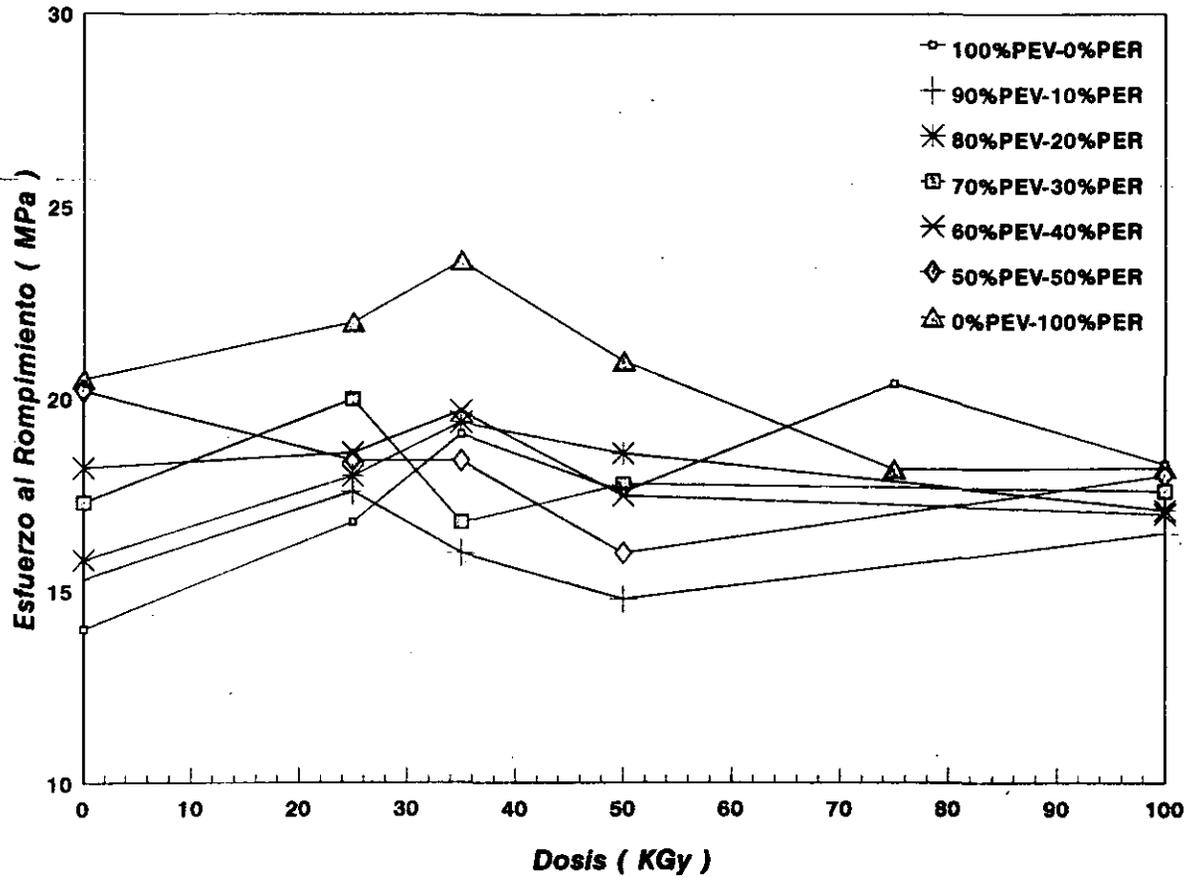


Figura 4 Esfuerzo al Rompimiento de mezclas en muestras irradiadas

máximos aparentes para todas las mezclas se encuentran entre 25 y 35 kGy, cabe hacer notar que el valor más bajo sin irradiar lo presenta el 100 % PEV, el valor más alto lo presenta el 100 % PER y el valor más bajo de las muestras irradiadas lo tiene la mezcla de 90 % PEV - 10 %

4.- Los valores de las mezclas de los polietilenos para el esfuerzo al rompimiento son semejantes entre ellos y tienden a linealizarse después de 50 kGy.

Módulo de Young.

1.- En la tabla 3 se muestran los valores del módulo de Young y sus valores de desviación estándar en cada punto.

2.- En la gráfica 5 se observa que los valores del Módulo de Young son mayores para el Polietileno Reciclado en todos los casos, se observa que los valores de ambos polietilenos crecen al aumentar la dosis hasta 100 kGy, encontrándose el máximo a la dosis más alta de 350 kGy.

3.- La gráfica 6 nos muestra los valores encontrados en las mezclas para las diferentes dosis de irradiación. Los valores no muestran un comportamiento proporcional a la dosis ni al % de mezcla en el intervalo de radiación entre 25 y 50 kGy pero se observa un valor mayor para el PER antes de irradiar, la mezcla 90 % PEV - 10 % PER presenta los valores más altos a 100 kGy, en esta se encuentran los valores máximos para casi todas las mezclas, a excepción de la mezcla 70 % PEV - 30 % PER, a esta misma dosis los valores son semejantes para todas las mezclas.

4.- Los valores de desviación estándar no ocasionan grandes cambios en nuestra gráfica, lo que no altera los resultados.

Energía al punto de rompimiento

1.- En la tabla 4 se muestran los valores de la energía al punto de rompimiento, y se observan los valores de desviación estándar.

2.- En la gráfica 7 se observan los resultados de la energía al punto de rompimiento para Polietileno Virgen y Polietileno Reciclado a diferentes dosis de radiación se observa que el PER presenta valores más altos que el PEV sin irradiar y a 25 kGy, a partir de 35 kGy los valores tienden a linealizarse, en ambos casos los valores de los dos polietilenos disminuyen al aumentar la dosis.

3.- En la gráfica 8 se presenta la energía al punto de rompimiento para mezclas de PER y PEV irradiadas a diferentes dosis de radiación, se observa que para la mezcla

50 % PER - 50 % PEV tiene un valor máximo sin irradiar y los valores van decreciendo conforme aumenta la concentración del PEV en la mezcla, los máximos aparentes para todas las mezclas se encuentra entre 25 y 35 kGy, cabe hacer notar que el valor más bajo sin irradiar lo presenta el 100 % PEV, el valor más alto lo presenta la mezcla de 50%

MODULO DE YOUNG

DOSIS KGy / MEZCLA	0%PER-100%PEV	10%PER-90%PEV	20%PER-80%PEV	30%PER-70%PEV	40%PER-60%PEV	50%PER-50%PEV	100%PER-0%PEV
0	116.8 +/- 10.7	133.6 +/- 4.45	132.2 +/- 9.7	137.5 +/- 5.1	122.3 +/- 3.1	131.5 +/- 13.0	123.5 +/- 20.9
25	114.8 +/- 14.2	147.1 +/- 24.8	120.1 +/- 21.1	131.3 +/- 9.0	126.3 +/- 4.4	117.3 +/- 8.2	116.4 +/- 14.7
35	119.2 +/- 4.8	143.3 +/- 4.5	125.5 +/- 12.9	151.4 +/- 0.4	128.2 +/- 13.0	128.5 +/- 8.1	136 +/- 14.1
50	120.5 +/- 10.84	140.8 +/- 8.0	120.4 +/- 7.8	126.9 +/- 12.0	129.5 +/- 16.1	131.4 +/- 6.5	122.4 +/- 9.7
75	114.5 +/- 7.2	_____	_____	_____	_____	_____	127.4 +/- 3.7
100	126.1 +/- 14.2	159.3 +/- 5.4	138.5 +/- 4.8	149.3 +/- 4.4	147.9 +/- 7.1	135.8 +/- 5.3	136.4 +/- 15.2
160	129.5 +/- 4.3	_____	_____	_____	_____	_____	130.1 +/- 12.1
250	127.1 +/- 12.6	159 +/- 9.8	158.4 +/- 13.1	157 +/- 22.1	178.1 +/- 10.2	158.5 +/- 11.1	142.4 +/- 22.6
350	126.2 +/- 4.4	160.6 +/- 26.8	148.7 +/- 13.5	169 +/- 8.0	174.1 +/- 13.0	157.4 +/- 7.1	141.5 +/- 16.0

Tabla 3 valores del modulo de Young y desviación estándar para PEV, PER y mezclas de ellos

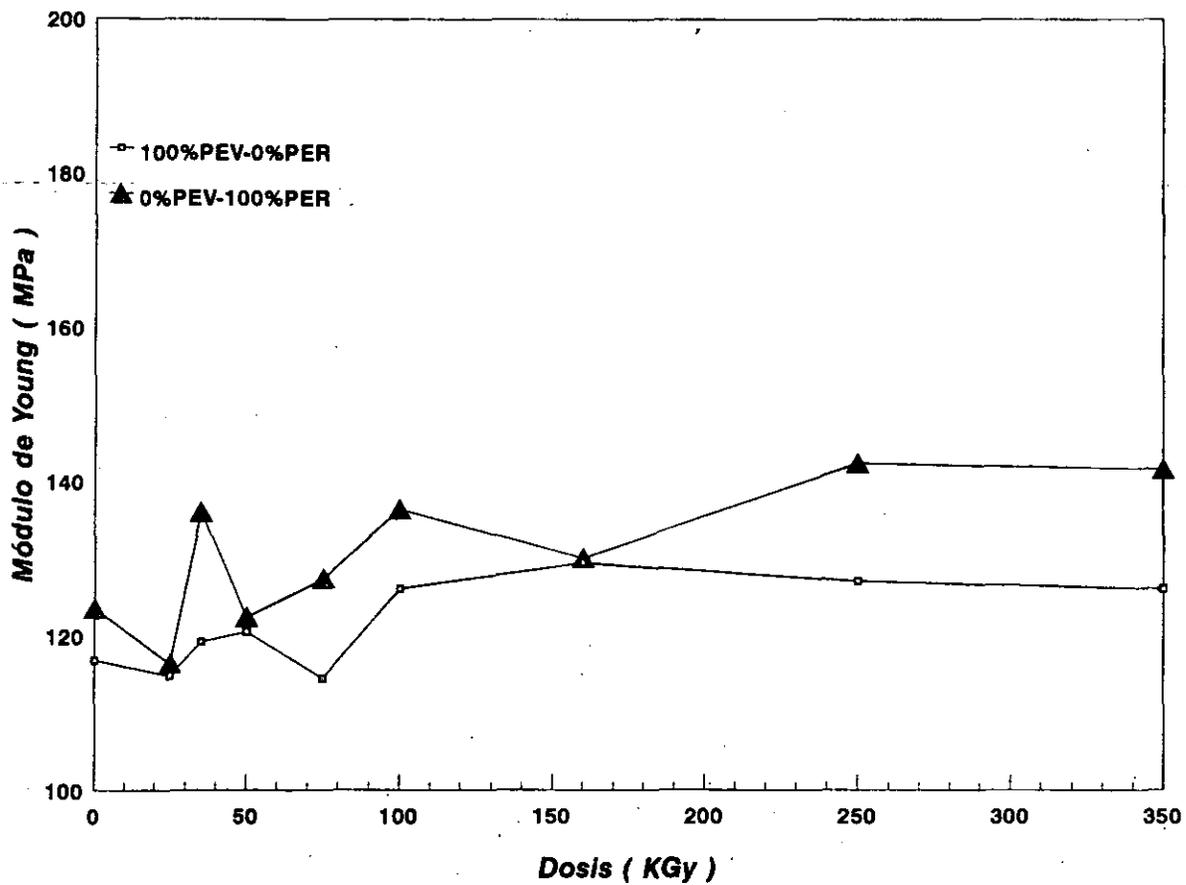


Figura 5 Módulo de Young para PEV Y PER en muestras irradiadas

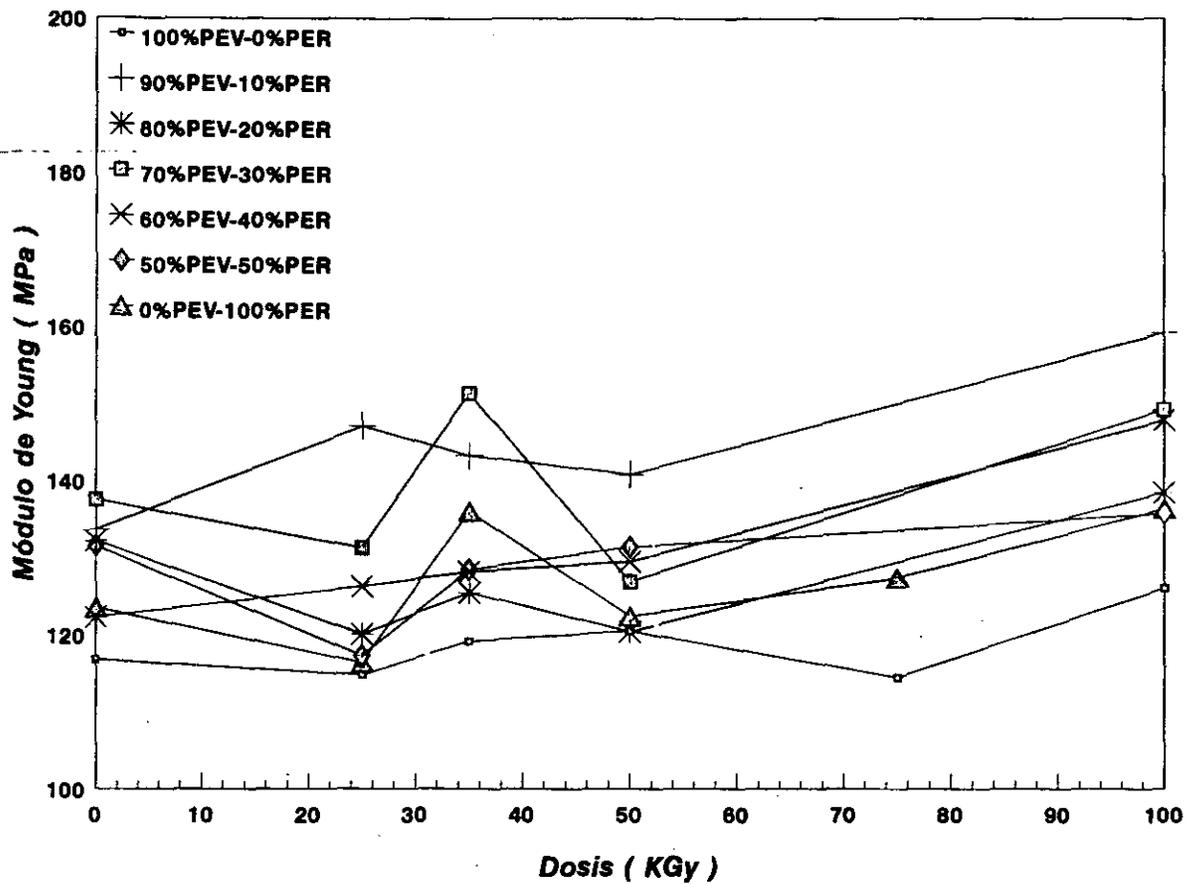


Figura 6 Módulo de Young de mezclas en muestras irradiadas

ENERGIA AL PUNTO DE ROMPIMIENTO

MEZCLA DOSIS Kgy	0%PER-100%PEV	10%PER-90%PEV	20%PER-80%PEV	30%PER-70%PEV	40%PER-60%PEV	50%PER-50%PEV	100%PER-0%PEV
0	8.4 +/- 1.3	7.9 +/- 1.1	11 +/- 0.7	11.5 +/- 2.3	13.3 +/- 2.1	17 +/- 1.4	13.5 +/- 3.0
25	10.7 +/- 3.3	11.9 +/- 1.1	14.4 +/- 1.5	15.8 +/- 1.6	14.4 +/- 1.4	14.1 +/- 2.6	12.5 +/- 1.5
35	14 +/- 1.0	9.5 +/- 1.6	14.5 +/- 3.5	9.9 +/- 1.2	15 +/- 1.2	13.2 +/- 1.5	12.8 +/- 1.3
50	10 +/- 1.8	9.7 +/- 0.7	11.5 +/- 0.6	11.9 +/- 2.6	10.7 +/- 1.9	14.5 +/- 2.8	11 +/- 1.9
75	13.7 +/- 1.2	_____	_____	_____	_____	_____	13 +/- 1.7
100	9.2 +/- 2.3	8.6 +/- 1.1	10.6 +/- 2.4	9.3 +/- 2.6	9.1 +/- 1.8	11.7 +/- 0.4	8.6 +/- 3.0
160	9.5 +/- 1.0	_____	_____	_____	_____	_____	10.9 +/- 2.0
250	6.9 +/- 2.0	5.8 +/- 1.4	8 +/- 0.3	6.8 +/- 0.7	7.6 +/- 0.6	7.6 +/- 1.3	7 +/- 1.0
350	6 +/- 1.6	2.1 +/- 2.0	7.7 +/- 1.3	6.4 +/- 2.4	5.4 +/- 0.6	5.8 +/- 1.5	5.3 +/- 0.7

Tabla 4 valores de la energía al punto de rompimiento y desviación estándar para PEV, PER y mezclas de ellos

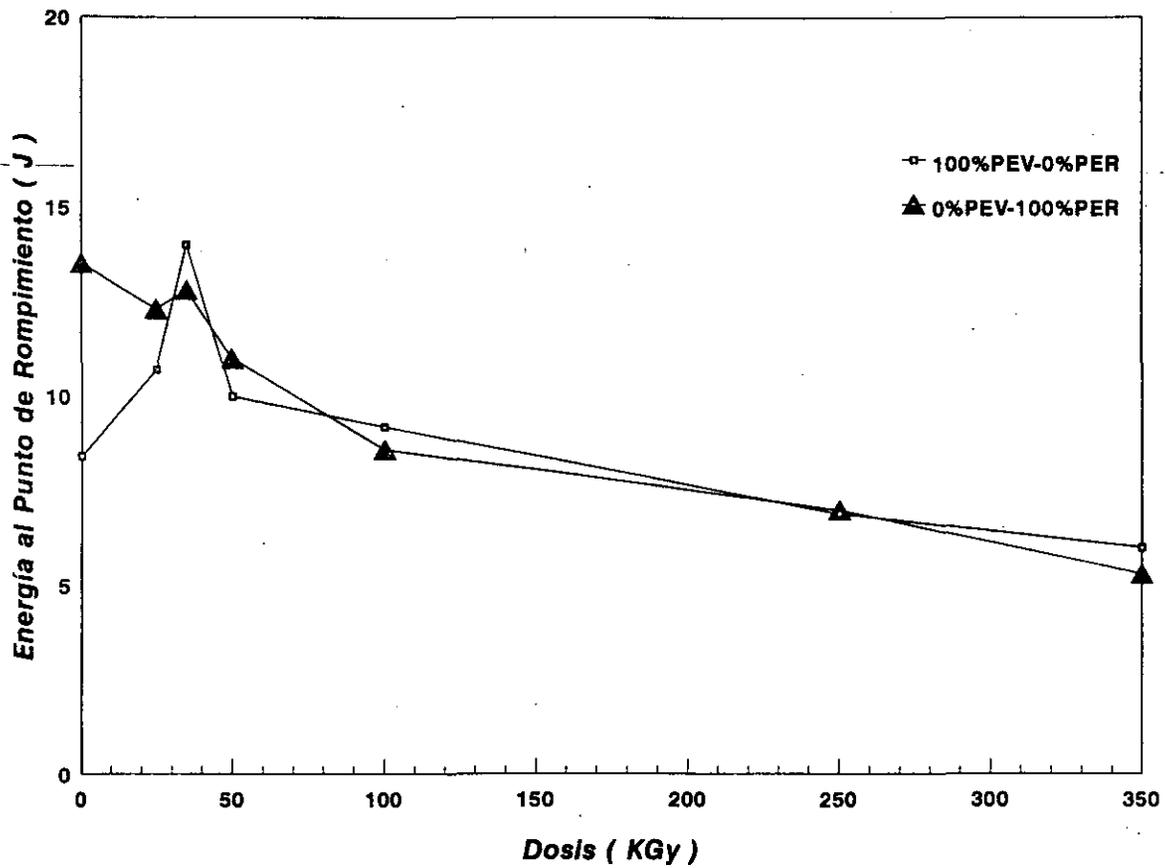


Figura 7 Energía al Punto de Rompimiento para PEV Y PER en muestras irradiadas

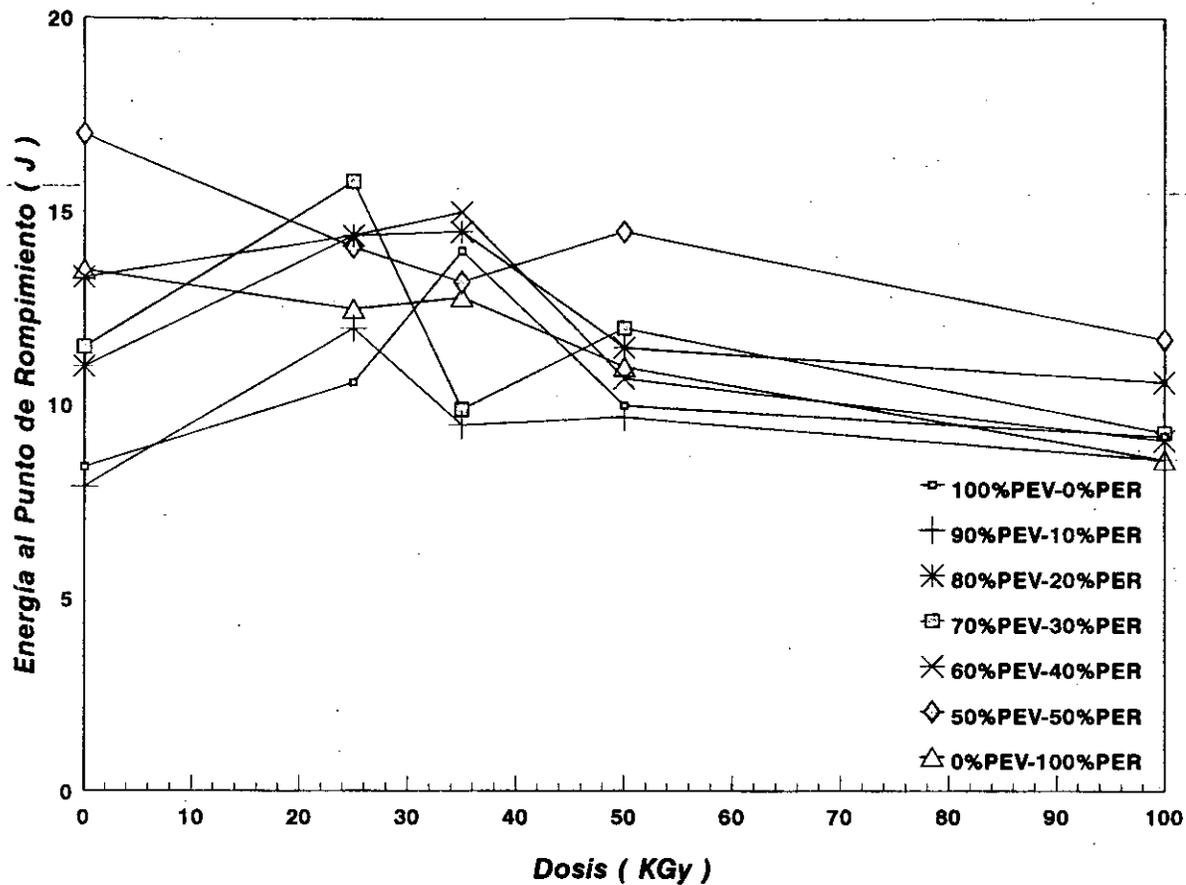


Figura 8 Energía al Punto de Rompimiento de mezclas en muestras irradiadas

PEV - 50 % PER, el 100 % PER tiene un valor intermedio y el valor más bajo de las muestras irradiadas lo tiene la mezcla de 90 % PEV - 10 %

4.- Los valores de las mezclas de los polietilenos para la energía al punto de rompimiento son semejantes entre ellos.

2.- Pruebas químicas

% de gel

- 1.- En la tabla 5 se muestran los valores del % del gel.
- 2.- En la gráfica 9 se muestra el % de gel obtenido con el aumento de la dosis de radiación para el Polietileno Virgen y Polietileno Reciclado se observa que los valores aumentan al aumentar la dosis de radiación aplicada, sólo a dosis muy altas (350 kGy) los valores del PER disminuyen y los del PEV se conservan. La dosis de iniciación de gel para el PER es de alrededor de 55 kGy, mayor que el de PEV de sólo 25 kGy aproximadamente.
- 3.- En la gráfica 10 se observa los valores para todas las mezclas efectuadas aumenta el % de gel conforme aumenta la dosis y sus valores están por encima de los valores del PER. Encontramos que a dosis cero y 25 kGy se obtiene 0 % de gel en todas las mezclas. Hasta 50 kGy el valor más alto de % de gel lo tiene el PEV, posteriormente algunas mezclas tienen valores más altos.
- 4.- a 150 kGy se tiene ya en todas las mezclas el % de gel máximo obtenible.

3.- Pruebas térmicas

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

- 1.- Las gráficas obtenidas del punto de fusión para polietileno virgen y reciclado en polvo y extruido y a diferentes dosis de radiación se observan en las figuras 10-13, en las cuales se puede observar la gran diferencia existente entre el PER y el PEV.
- 2.- Los resultados del punto de fusión obtenidos por medio de DSC para las muestras de polietileno virgen y polietileno reciclado y mezclas de ambas se muestra en la siguiente tablas:

% DE GEL

DOSIS KGy \ MEZCLA	0%PER-100%PEV	10%PER-90%PEV	20%PER-80%PEV	30%PER-70%PEV	40%PER-60%PEV	50%PER-50%PEV	100%PER-0%PEV
0	0	0	0	0	0	0	0
25	0	1	0	0	0	0	0
35	30	13	19	19	8	0	0
50	45.65	40.3	36.8	23.3	16	20.4	0
100	47	58	58.75	54	55.5	57.9	46.65
250	74.4	80.83	74	82.54	72.3	81.43	68.36
350	70.85	83.6	83	86.64	85	81.15	55

Tabla 5 valores del % de gel para PEV, PER y mezclas de ellos

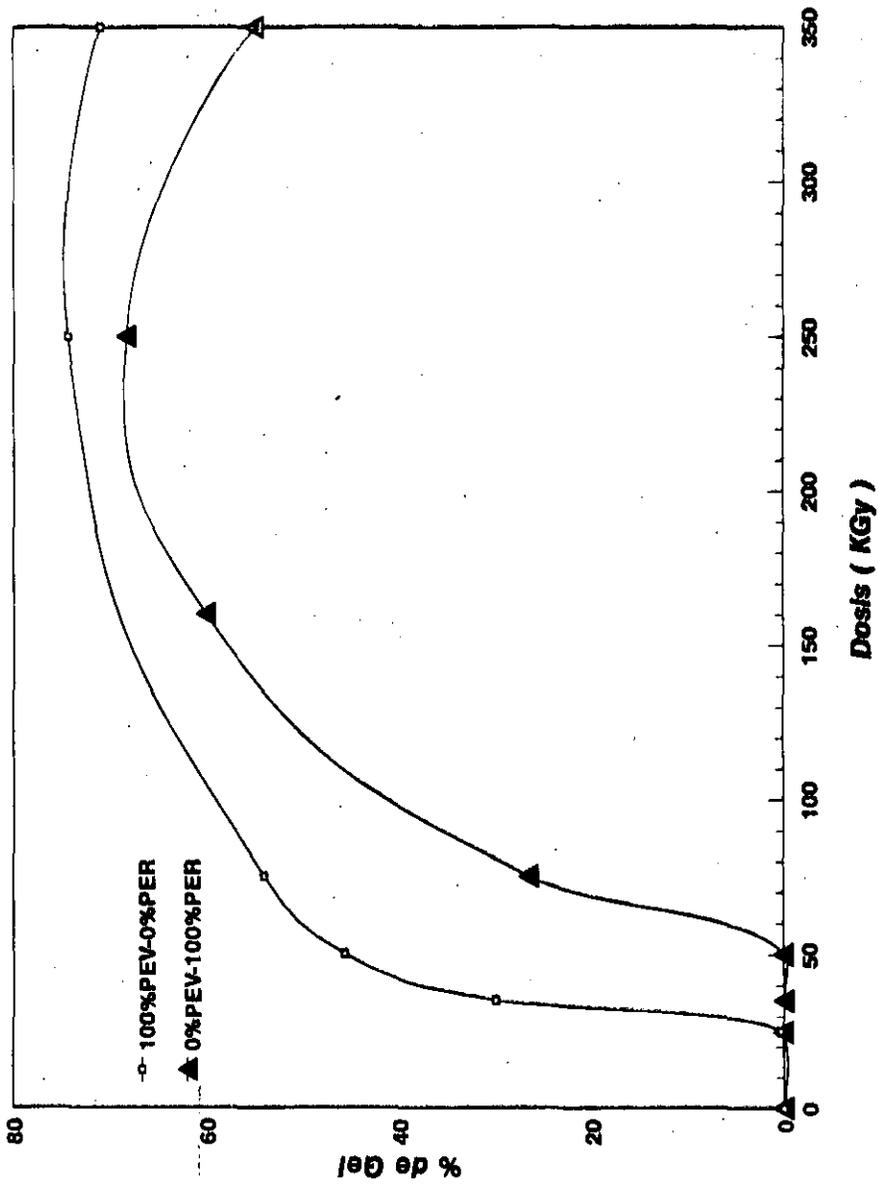


Figura 9 % de Gel obtenido para PEV y PER en muestras irradiadas

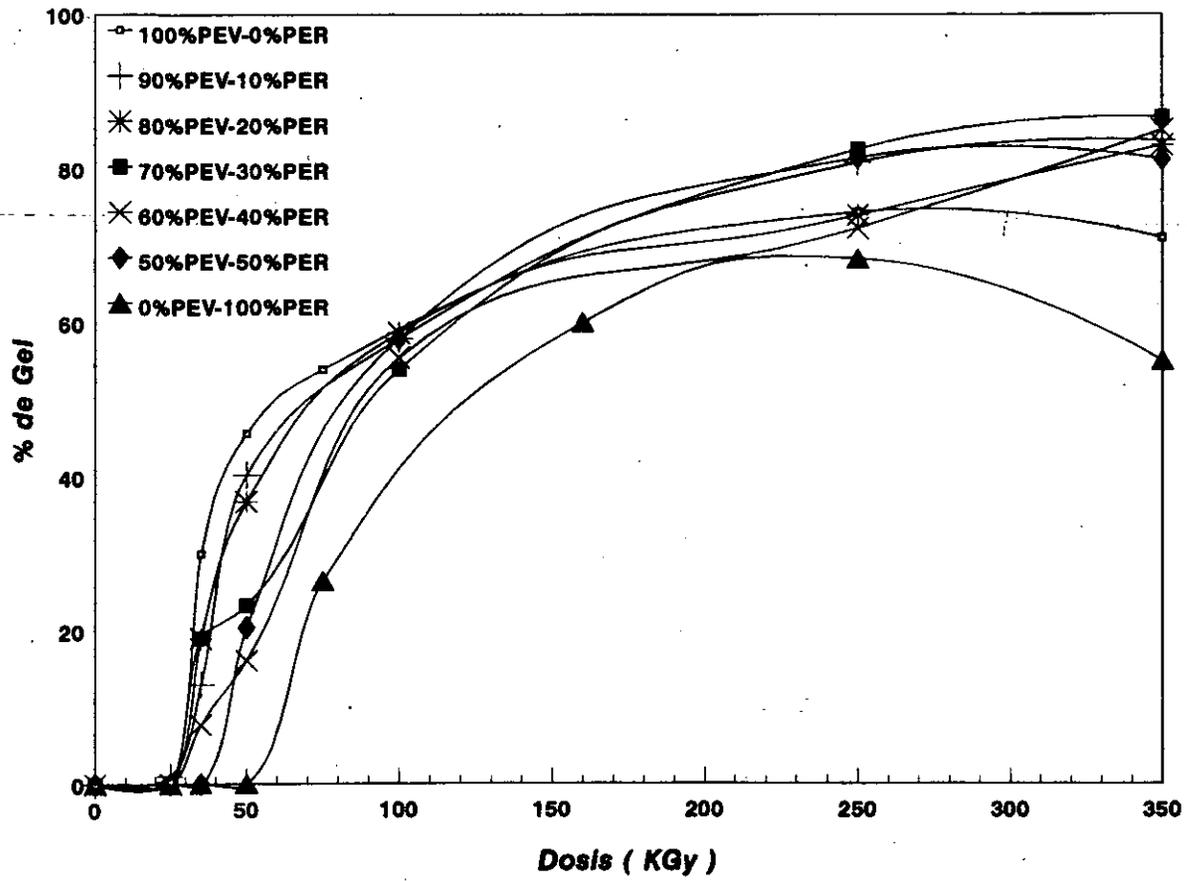


Figura 10 % de Gel de mezclas en muestras irradiadas

Dosis kGy	PER (°C)	PEV(°C)
0	126.6	117.2
35	125.0	114.5
50	125.6	113.7
100	122.6	111.5
250	121.0	110.3
0*	113.7	112.5

* Muestra en polvo.

Tabla 6 Resultados del DSC (puntos de fusión °C) para las muestras de PEV y PER irradiadas con electrones a distintas dosis.

Dosis kGy	Mezcla	50 PER - 50 PEV	70 PER - 30 PEV	100 PER - 0 PEV	0 PER -100 PEV
0		119.2	117.0	126.6	117.2
25		117.8	————	————	————
35		113.5	123.2	125.0	114.5
50		————	————	125.6	113.7
100		120.1	————	122.6	111.5
250		————	116.4	121.0	110.3
350		114.1	————	————	————

Tabla 7 Resultados del DSC (puntos de fusión °C) para mezclas de polietileno virgen y polietileno reciclado irradiadas con electrones a distintas dosis.

Mezcla	Dosis kGy	
	0	35
50 % PEV - 50 % PER	119.2	113.5
60 % PEV - 40 % PER	116.5	_____
70 % PEV - 30 % PER	117.0	123.2
80 % PEV - 20 % PER	_____	_____
90 % PEV - 10 % PER	114.9	_____
100 % PEV - 0 % PER	117.2	114.5
0 % PEV - 100 % PER	126.6	125.0

Tabla 8 Valores del DSC (puntos de fusión °C) para mezclas de PEV y PER irradiadas con electrones a 0 y 35 kGy

3.- El p.f. disminuye al aumentar la dosis tanto para el Polietileno Virgen como para el Polietileno Reciclado. Figs. 13-15

4.- Se observan p.f. mayores en el caso del PER cuando ha sido extruido, pero no si la muestra está en polvo, lo cual significa que hay variaciones considerables químicas (produciéndose tal vez una linealización entre las moléculas libres) y/o mecánicas (dando una mayor resistencia al polímero) al ser extruido, las cuales modifican su cristalinidad, esto se puede comprobar porque al efectuar las pruebas mecánicas en el Instron el PER modifica considerablemente su transparencia quedando de color blanco opaco (Fig. 16), no así el PEV el cual sigue siendo transparente.

4.- Difracción de rayos-X (% de cristalinidad)

1.- No hay variación con respecto a la dosis para el Polietileno Reciclado, en el Polietileno Virgen se observa un incremento al aumentar la dosis, pero éste no es considerable. Fig. 14

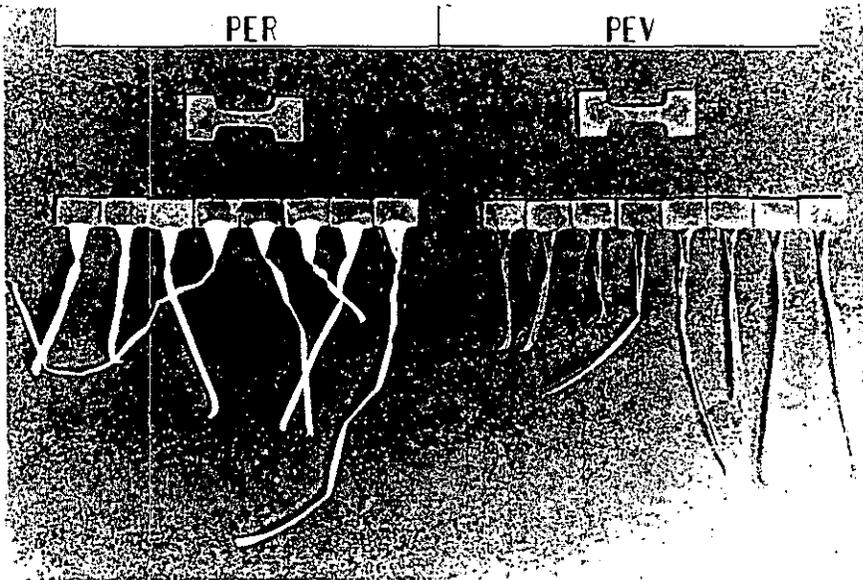


Fig. 9 Fotografía de las muestras después de realizadas las pruebas mecánicas. Del lado izquierdo tenemos las muestras de PER en donde se aprecia que son opacas, del lado derecho tenemos las muestras de PEV, en las cuáles se observa una gran transparencia.

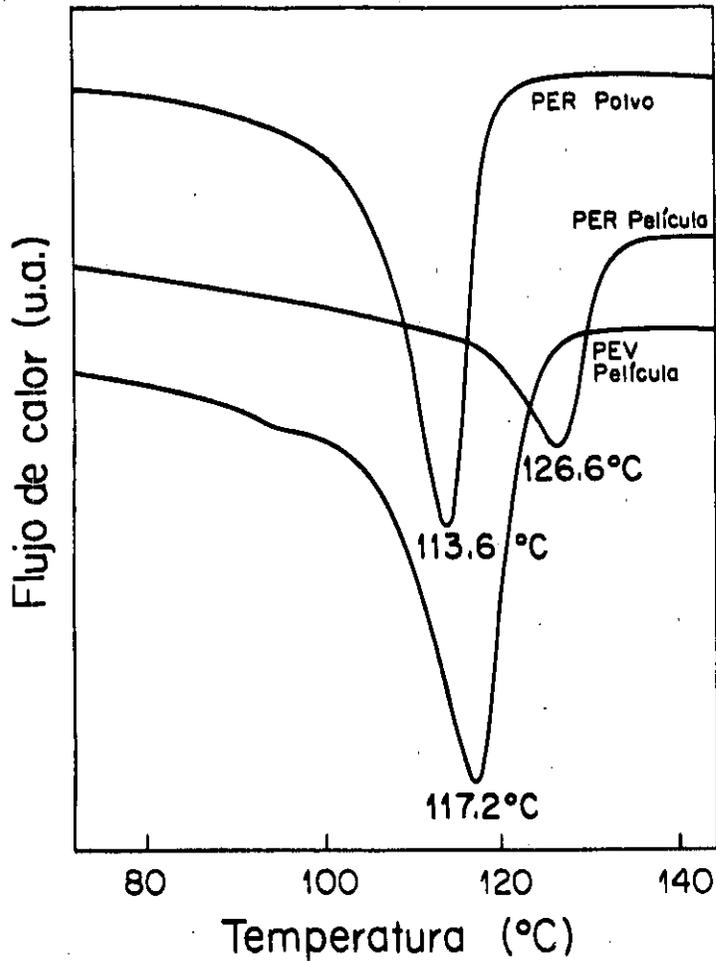


Fig. 10 Esquema de los diagramas de DSC (Punto de fusión) de las muestras de Polietileno Virgen como de Polietileno Reciclado tanto en polvo como en película (extruido). Se observa un aumento considerable del PER al ser extruido y una temperatura de fusión mayor a la del PEV.

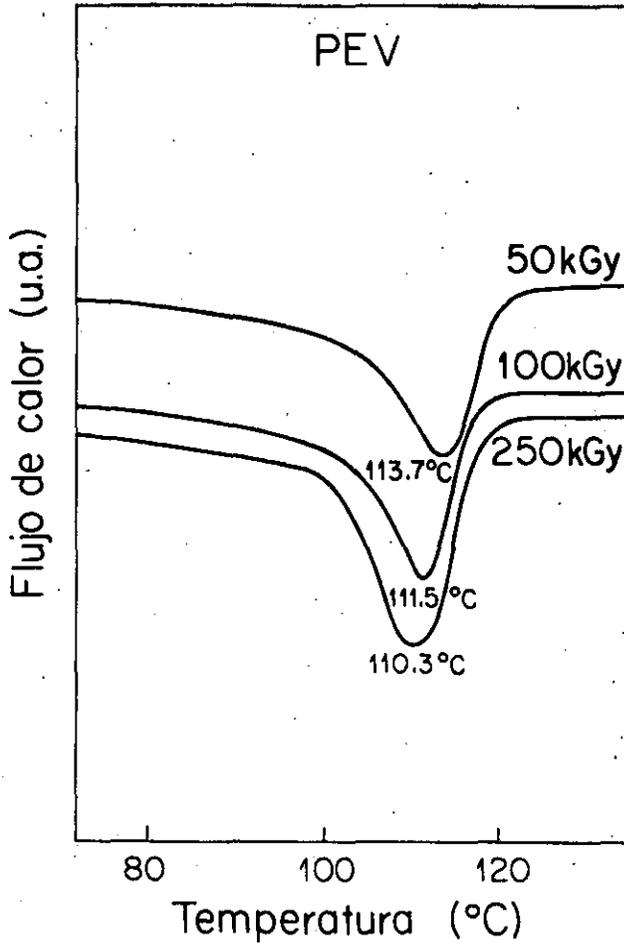


Fig. 11 Esquema de los diagramas de DSC (Punto de fusión) de Polietileno Virgen a diferentes dosis de irradiación. Se observa una disminución del punto de fusión al aumentar la dosis.

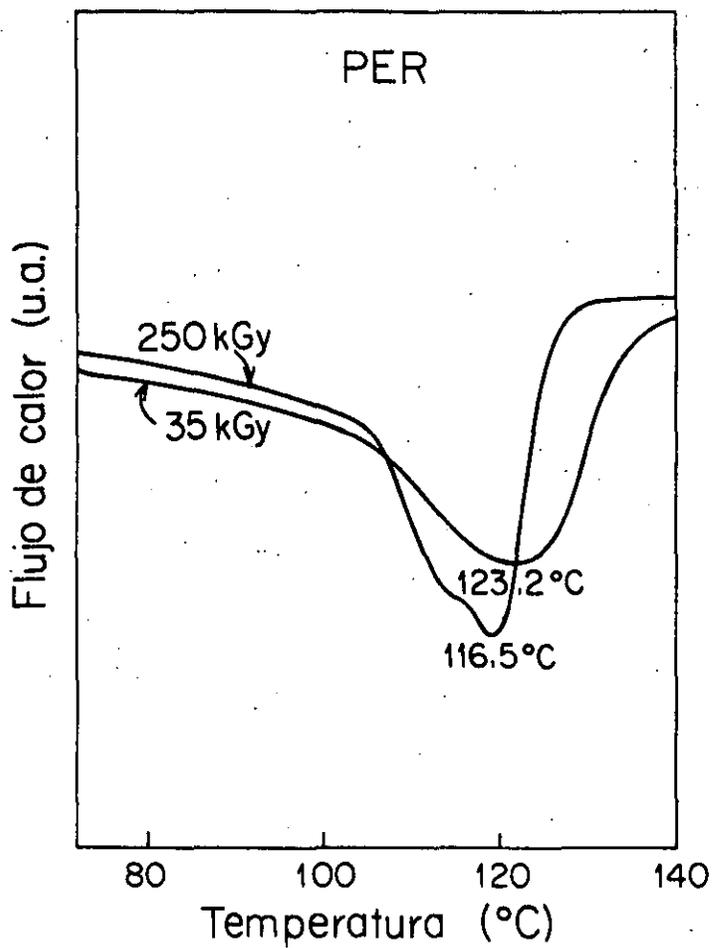


Fig. 12 Esquema de los diagramas de DSC (Punto de fusión) del Polietileno Reciclado a diferentes dosis de Irradiación. Se observa una disminución del punto de fusión al aumentar la dosis.

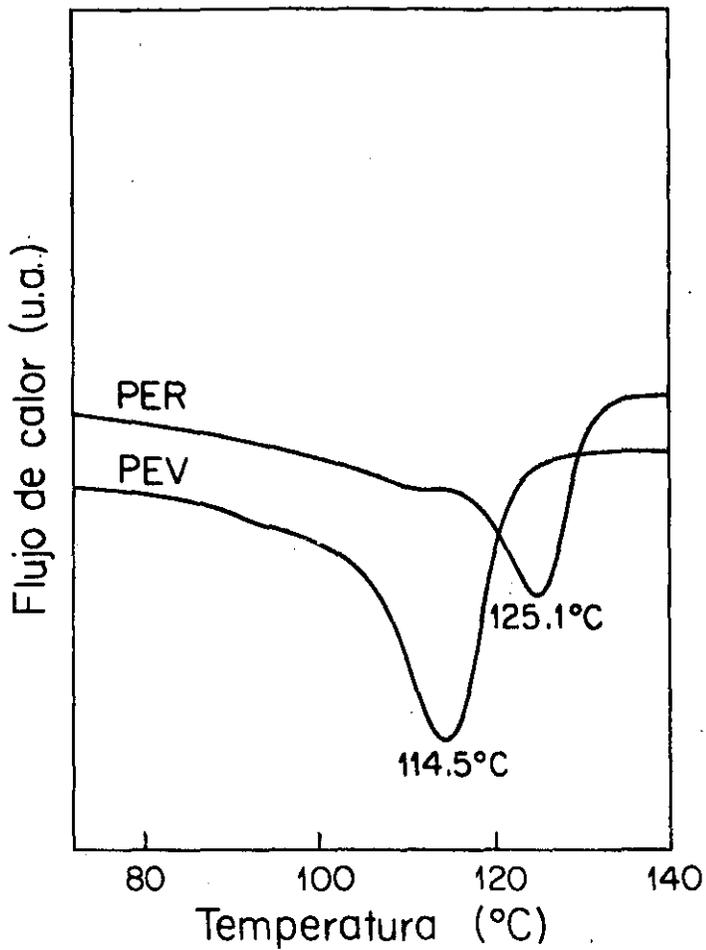


Fig. 13 Esquema de los diagramas de DSC (Punto de fusión) de Polietileno Virgen y Polietileno Reciclado irradiados a una dosis de 35 kGy. Se observa un valor mayor para el PER con respecto al PEV.

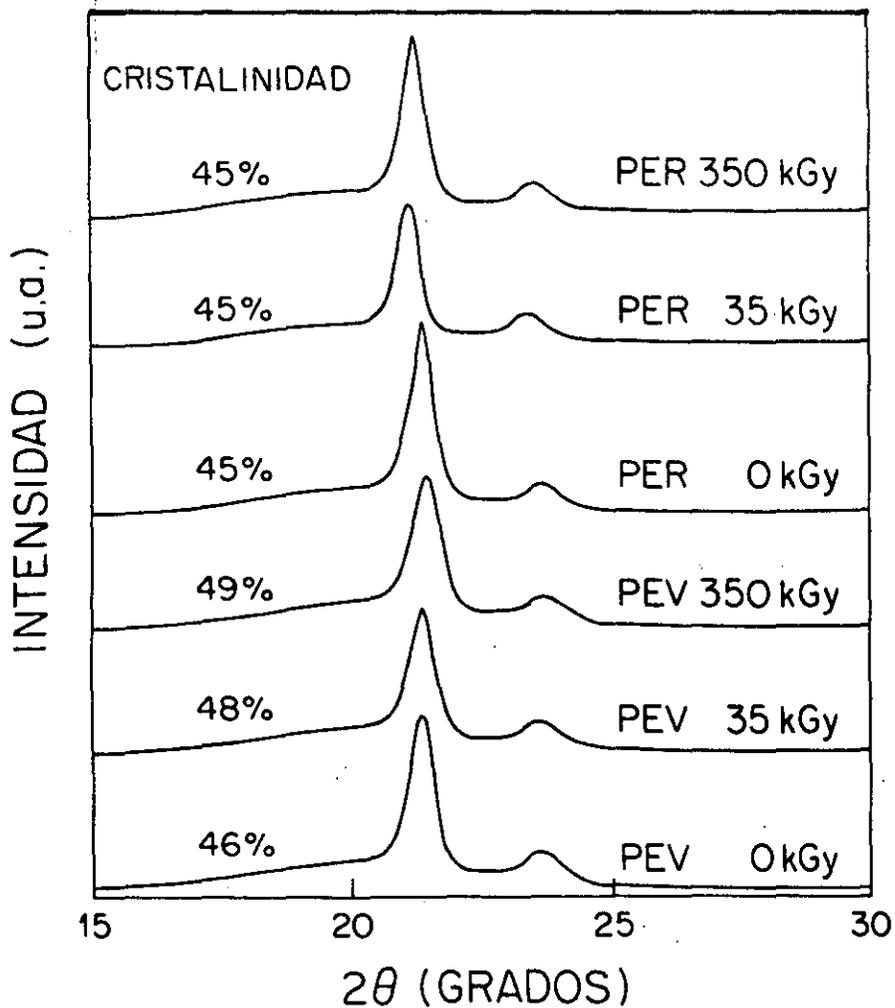


Fig. 14 Esquema de las pruebas de difracción de rayos-X para la determinación de la cristalinidad tanto del Polietileno Virgen como del Polietileno Reciclado a diferentes dosis de irradiación. Se observa una cristalinidad ligeramente mayor para las muestras de PEV conforme aumenta la dosis, mientras que para el PER se mantiene constante.

V CONCLUSIONES

1.- En todas las pruebas mecánicas efectuadas el, Polietileno Reciclado presenta los valores más altos sin irradiar.

2.- Los efectos producidos por la irradiación de las muestras se observan claramente a dosis bajas, en las cuáles los valores tienden a incrementarse notablemente.

3.- En las mezclas se observa claramente que al aumentar la concentración del % de Polietileno Virgen en cada una, sus valores de pruebas mecánicas tienden a disminuir notablemente, la mejor mezcla observada fue la de 50 % PER - 50 % PEV, la cual presenta los valores más altos, con respecto a las otras mezclas.

4.- En las pruebas químicas efectuadas se observa que al aumentar la concentración de PER en la mezcla aumenta la dosis de iniciación de gel, ya que se tienen moléculas ramificadas y con peso molecular menor.

5.- De acuerdo al tipo de aplicación que se le pudiera dar al PER que fuera semejante a las aplicaciones que se le dan al PEV es más conveniente usar el PER por su bajo costo comparado con el del PEV.

6.- En las pruebas térmicas realizada por medio de (DSC) se nota claramente que al aumentar la dosis disminuye el punto de fusión de los dos polietilenos, a pesar de que su reticulación aumenta, lo que supondría mayor punto de fusión , en el caso del PER se debe a que a dosis mayores a 250 kGy se empieza a degradar como puede verse en la figura 9, cabe hacer notar que el PER en polvo aumenta considerablemente su punto de fusión al ser extruido, esto puede deberse a transformaciones químicas y físicas debidas a grupos peróxidos, producidos por oxidaciones, ramificaciones y dobles ligaduras formadas en el proceso de reciclado el PEV también sufre cambio pero en mucho menor proporción.

7.- Los valores del punto de fusión para el PER son mayores en todas las dosis que para el PEV, conservándose una diferencia aproximada de 11°C para todas las dosis, lo cual no se explica únicamente desde el punto de vista de su cristalinidad, PM y reticulación.

8.- La cristalinidad de ambos polietilenos se mantiene prácticamente constante a todas las dosis de irradiación, pero después de efectuar la determinación de pruebas mecánicas en el Instron y al ser estiradas las muestras de PER se observa una opacidad considerable que parece ser una cristalización y orientación debidas al entrecruzamiento. Esto no se observa en las muestras de PEV.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Petróleos Mexicanos. Polietileno y sus Usos. 1990. Petróleos Mexicanos. pp 1-46.
- 2.- Henry Rakoff and Norman C. Rose. Química Orgánica Fundamental. Limusa, 1982 México, 723-725, 741-743.
- 3.- Robert T. Morrison and Robert N. Boyd. Química Orgánica. Fondo Educativo Interamericano, 1973 E.U.A., 217, 1065-1067.
- 4.- Kurt C. Frisch and James H. Saunders. Plastic Foams. Marcel Dekker, Inc. 1972 New York. U. S. A. pp. 1-21.
- 5.- A. W. Birley, R. J. Heath and M. J. Scott. Plastics Materials Properties and Applications. Chapman and Hall. New York U.S.A. 1988. pp. 1-5, 87-101.
- 6.- Puridex Irradiation Technologies. Selecting the Right Materials for Gamma Sterilization a Guide for Medical Device Manufacturers. 1995. pp 4-10.
- 7.- John Williams. Weighing the Choices in Radiation Sterilization Electron-Beam and Geamma. 1995. Canon Communications Inc. pp. 1-5.
- 8.- Adolphe Chapiro. Radiation Chemistry of Polymeric System. Interscience Publishers. 1962. Great Britain. pp 37-40, 385-440.
- 9.- A. Charlesby. Atomic Radiation and Polymers. Pergamon Press. 1960 Great Britain pp. 25-47, 198-239.
- 10.- D. A. Trageser. Crosslinked Polyethylene Foam Processes. 1976. International Meeting on Radiation Processing. E. U. A. pp. 1-10.
- 11.- G. Burillo and E. Adem. Polyethylene Foams. 1996. Encyclopedia of Materials Polymers. Tomo 6 E. U. A. USC PRESS pp. 1-10.

- 12.- A. García-Rejón, O. Manero and C. Rangel-Nafaille. Analysis of the Flow Behavior of Irradiated Polyethylene through Transient Network Models. 1985. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 30, pp 2941-2954.
- 13.- V. S. Ivanov. Radiation-Chemical Transformations. Wiley Interscience. 1965 New York pp. 138-144.
- 14.- Adolphe Chapiro. Radiation Chemistry of Polymeric System. Interscience Publishers. 1962. Great Britain. pp 37-40, 385-440.
- 15.- A. Charlesby. Atomic Radiation and Polymers. Pergamon Press. 1960 Great Britain pp. 25-47, 198-239.
- 16.- Bethe, H.A. and Ashkin, J. " Experimental Nuclear Physics ", e. Segre, Vol. 1, J. Wiley and Sons, Inc., N.Y. (1953).
- 17.- Heitler, W. "Quantum Theory of radiation ", 3rd. Ed. Oxford University Press (1954).
- 18.- Esbaide Adem Chahin. Preservación de alimentos con radiación. Efecto de electrones de 1 Mev sobre jugo de naranja. U.N.A.M. Facultad de Ciencias, 1968 México.
- 19.- Ana Elena Buenfil Burgos. Uso de películas de tinte radiocrómico como dosímetros secundarios. U.N.A.M. Facultad de Ciencias, 1982, México.
- 20.- A. Nieto, C. Silahua, E. Gaona, G. Prada, G. Martínez, G. Calvillo y M. Castillo. Curso: Temas Selectos de Dosimetría Termoluminiscente. 1995. Universidad Autónoma Metropolitana. pp. 3-5.
- 21.- J. W. T. Spinks and R. J. Woods An Introduction to Radiation Chemistry. 1976 John Wiley & Sons.e.u.a.
- 22.- M. Vázquez, César Ruiz, F. Fernandez y E. Adem. Manual de Operación y Mantenimiento del Acelerador Van de Graaff para Electrones (2 MeV). Instituto de Física U. N. A. M. México. 1992. pp. 3-7.

23.- Leonard C. Thomas. Interpreting Unexpected Events and Transitions In DSC Results. TA Instruments, Inc. U. S. A.

24.- Harold P. Klug and Leroy E. Alexander. X - Ray Diffraction procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials. 1954. John Wiley and Sons, Inc. U. S. A.

25.- E. Adem, M. Avalos-Borja, D. Carrillo, M. Vázquez, E. Sanchez, M.P. Carreon and G. Burillo. Crosslinking of Recycled Polyethylene by Gamma and Electron Beam Irradiation. 1998. Radiat. Phys. Chem. (en prensa).

26.- D. Carrillo, E. Adem, M. Vázquez, G. Burillo y E. Sanchez. Cambio en las Propiedades del Polietileno Reciclado Mediante su Irradiación con Electrones. 1996. Memorias del XVI Congreso de la Sociedad Química de Mexico.

27.- Walpole Mayers. Probabilidad y estadística para Ingenieros.1988. Trillas. México D.F.

28.- The American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics By Use of Microtensile Specimens. Designation: D 1708-84. 1984 U.S.A. pp. 521-523.

29.- C. Rangel-Nafaile, A. García-Rejón, A. García León. Efecto de la Radiación Gamma sobre las Propiedades Reológicas de Polietilenos de alta y baja densidad. 1986. Theor. Appl. Dev. Rheology. pp 62-75.

30.- Hans Wliski. 1987. The radiation Induced Degradation of Polymers. Radiat. Phys. Chem. Vol. 29, N°. 1 pp. 1-14.

31.- The American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastic (Metric). Designation: D 638M-91a. 1991 U.S.A. pp. 174-182.

32.- E. Adem, G. Burillo, V. Dakin and M. Vazquez; 1995. Promoting PE Foams by Irradiation Crosslinking in México. Radiat. Phys. Chem. Vol. 64, N°. 46 pp. 937-940.

33.- M. A. López, G. Burillo and A. Charlesby. Studies on the Memory Effect in the Polyethylene. 1994. Radiat. Phys. Chem. Vol. 43, N°. 3 pp. 227-231.

34.- Gerard Papet, Ludmila Jirackova-Audouin and Jacques Verdu. 1987. Diffusion Controlled Radiochemical Oxidation of Low Density Polyethylene--I. Radiat. Phys. Chem. Vol.29, N° 1 pp. 65-69.